

AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE
AN VERBINDUNGEN DER
LEICHTEN ELEMENTE LITHIUM,
BERYLLIUM UND BOR

von
Götz Hanke
aus Jena

aus Erlangen

1984 № 352



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546217_0047

AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE AN VERBINDUNGEN DER LEICHTEN ELEMENTE LITHIUM, BERYLLIUM UND BOR

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Götz Hanke

aus Jena

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter:

Professor Dr. K. Müller

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. G. Saemann-Ischenko

INHALT

1.	EINLEITUNG	1
2.	MESSMETHODEN	3
2.1	Augerelektronenspektroskopie (AES)	3
2.2	Röntgenemissionsspektroskopie (SXS)	5
2.3	Photoelektronenspektroskopie (XPS)	6
2.4	Elektronenverlustspektroskopie (ELS)	7
3.	MESSTECHNIK	9
3.1	Meßapparatur	9
3.2	Spektrometer	10
3.3	Meßverfahren	11
3.4	Verarbeitung der Meßdaten	14
3.5	Probenpräparation	16
4.	KREUZÜBERGÄNGE	19
5.	EXPERIMENTE	22
5.1	Differenzierte KVV-Spektren von Lithium, Beryllium und Bor	22
5.2	Die integrierten KVV-Spektren	28
5.3	XPS-Messungen und SXS-Daten	30
5.4	Elektronenverlustspektren	36
6.	DISKUSSION DER HAUPTSTRUKTUREN	41
6.1	Bor und seine Verbindungen	41
6.2	Augerübergänge in den Nitriden und Oxiden der leichten Elemente	46
6.3	Abweichung vom Selbstfaltungsmodell	49

7.	ZUSATZPEAKS	51
7.1	Der hochenergetische Übergang	51
7.2	Die niederenergetischen Übergänge	54
7.3	Lokalisierung	58
8.	DAS KREUZÜBERGANGSKONZEPT	66
9.	ZUSAMMENFASSUNG	68
A.	ANHANG	70
	LITERATURVERZEICHNIS	73

1. EINLEITUNG

Der Augerprozeß ist die strahlungslose Rekombination eines angeregten Zustandes im Elektronensystem eines Atoms. Bei dessen Relaxation fällt in das Loch eines Rumpfniveaus ein Elektron aus einer äußeren Schale und befähigt ein zweites über Coulombwechselwirkung zur Emission. Die Spektroskopie eines solchen Augerelektrons ist wegen der Beteiligung von Niveaus, die charakteristisch für ihr Atom sind, eine Elementanalysemethode, die wegen der geringen freien Weglänge von Elektronen im Festkörper oberflächenempfindlich ist. Die Augerübergänge der Elemente sind katalogisiert /DDP 76/, ihre Intensität kann zur quantitativen Analyse verwendet werden /MH 81/.

Eine besondere Klasse von Augerzerfällen sind solche, bei denen das Valenzband zweifach bei der Rekombination beteiligt ist. Zu ihrer Interpretation erwies sich die von Lander vorgeschlagene Selbstfaltung der Zustandsdichte der Bindungselektronen als recht erfolgreich /L 53/. Der Gültigkeitsbereich dieses Modells wurde von Cini /C 76/ und Sawatzky /S 77/ untersucht, die die effektive Wechselwirkungsenergie des Zwei-Loch-Endzustandes mit der Valenzbandbreite verglichen.

Beim Einbau eines Atoms in einen Verbindungsfestkörper liefern die Augerelektronen Informationen über seine chemische Umgebung /WM 81/, besonders wenn sie aus Valenzniveaus stammen. Es werden Energieverschiebungen der Übergänge sowie veränderte Linienformen der Peaks im Vergleich zum reinen Element beobachtet /M 75/. Neben diesen Effekten treten zusätzliche Zerfallskanäle auf, so daß die Augerspektren von Verbindungen nicht als Superposition ihrer Elementspektren beschrieben werden können.

Zur Interpretation dieses Phänomens wurde das Konzept des Kreuzübergangs erfolgreich angewendet /M 75, WM 81, M 83/. Dabei werden zur Augerrekombination an einem Atom Elektronen aus den Niveaus seines Nachbarn herangezogen, wodurch neue im Element nicht beobachtbare Zerfallskanäle geöffnet werden.

Rechnungen sagen für diese interatomaren Übergänge nur einen geringen Beitrag zum Augerzerfall bei kovalenter Bindung vorher /WM 81/. In dem Fall stark ionischer Verbindungen wird von ihnen aber ein bedeutender Anteil zur Rekombination am elektropositiveren Element erwartet, besonders wenn die kinetische Energie der emittierten Elektronen kleiner 100 eV ist /MK 75, F 81/.

Ziel dieser Arbeit soll es nun sein, ein detaillierteres Verständnis der Augerübergänge in Verbindungen zu bekommen.

Dazu soll der Einfluß des Bindungspartners und seiner Elektronenniveaus auf den Augerprozeß durch systematische Variation der chemischen Umgebung vom Elementfestkörper über das Karbid, Nitrid bis hin zum Oxid am Boratom untersucht werden. Es wird weiterhin erwartet, daß Änderungen des Augersignals durch unterschiedliche Anteile ionischer und kovalenter Beiträge zur Bindung im Vergleich der Oxide und der Nitride der leichten Elemente Lithium, Beryllium und Bor studiert werden können. Zusätzlich erfassen die von ihnen emittierten Elektronen einen großen Energiebereich, so daß die in der Theorie des Augerprozesses diskutierten Grenzen für das Auftreten von Kreuzübergängen mit Hilfe dieser Verbindungen experimentell überstrichen werden können.

Die Diskussion der Augerspektren der leichten Elemente in Verbindungen sollte deshalb Aussagen über die Gültigkeit dieses Modells liefern und erkennen lassen, ob es vollständig die Strukturen der Übergänge zu beschreiben vermag oder ob gegebenenfalls Erweiterungen bzw. Änderungen dieses Konzepts vorgenommen werden müssen.

Nützlich und hilfreich ist dabei der Vergleich mit Informationen aus ergänzenden Spektroskopien. Bevor deren Ergebnisse zusammen mit den Augermessungen vorgestellt werden, sollen die Prinzipien der verwendeten Methoden aufgezeigt sowie die apparativen und experimentellen Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit besprochen werden. Daran anschließend werden die präsentierten Experimente im Licht der obigen Vermutungen diskutiert, um das gesteckte Ziel der Arbeit zu erreichen.

2. MESSMETHODEN

In dieser Arbeit werden die leichten Elemente Lithium, Beryllium und Bor in verschiedenen Verbindungen untersucht. Die dabei eingesetzten Spektroskopen sollen ebenso wie ergänzende Methoden, deren Ergebnisse aus Veröffentlichungen verwendet wurden, in ihren Grundlagen im folgenden kurz angesprochen werden. Für darüber hinausgehende Informationen wird auf die Literatur verwiesen /EK 74, BHK 80/.

2.1 AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES)

Beim Augerprozeß sind im allgemeinen drei Elektronenniveaus beteiligt (Abb. 1). Die Schale X der Bindungsenergie $E(X)$ wird durch die Primäranregung (Elektronenstoß, Photoionisation) ionisiert (Abb. 1a). Beim nachfolgenden Prozeß der Augeremission fällt ein Elektron aus der Schale Y nach X. Die dabei freiwerdende Energie wird direkt einem Elektron der Schale Z übertragen, wodurch dieses zur Emission befähigt wird (Abb. 1b).

Die Energie dieses Augerelektrons berechnet sich zu /WM 81/:

$$E(XYZ) = E(X) - E(Y) - E(Z) - U_{\text{eff}} \quad (i)$$

$E(X)$, $E(Y)$ und $E(Z)$ sind die Bindungsenergien der beim Zerfall beteiligten Niveaus bezogen auf das Fermi-niveau, U_{eff} berücksichtigt die Wechselwirkung der beiden nach diesem Prozeß verbleibenden Löcher des Endzustandes.

Diese Spektroskopie ist eine oberflächenspezifische Untersuchungsmethode, deren Informationstiefe durch die mittlere freie Weglänge der Augerelektronen von nur wenigen Ångström /SD 79/ bestimmt wird. Die scharfe Lokalisierung des Rumpfloches im Anfangszustand und die normalerweise

geringen Beiträge nächster und übernächster Nachbarn am Zerfall /WM 81/ sind Ursache dafür, daß die Augerelektronen eine lokale Sonde sind. Sie liefern also Informationen über den Nahbereich des zur Emission angeregten Atoms.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten Elementen wurde das K-Niveau ionisiert. Die am Zerfall beteiligten Elektronen stammen aus dem Valenzband V, sind also Bindungselektronen. Die Untersuchung solcher KVV-Übergänge sollte deshalb Informationen über die chemische Umgebung des betrachteten, angeregten Atoms liefern.

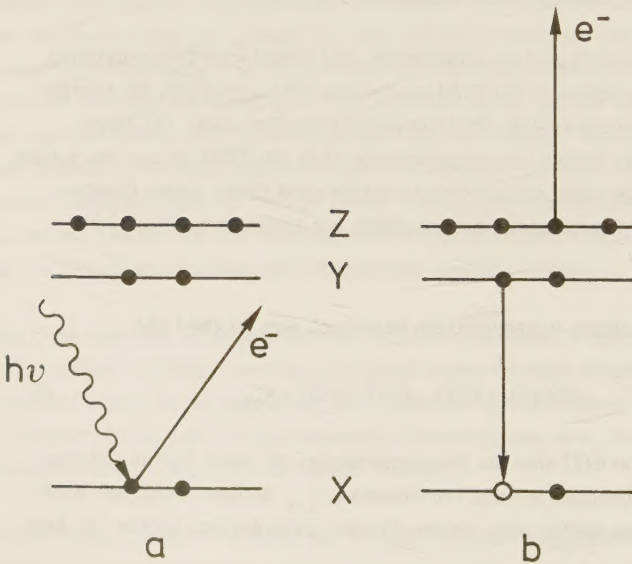


Abb. 1: Einteilchenniveauschema zum Augerprozeß

- a) Anregung durch Photoionisation
- b) Augereffekt

2.2 RÖNTGENEMISSIONSSPEKTROSKOPIE (SXS)

Der Konkurrenzprozeß zum Augereffekt bei der Relaxation eines angeregten Lochzustandes ist die strahlende Rekombination. Beim Auffüllen eines Loches im K-Niveau durch Elektronen im Valenzband V (Abb. 2) wird die dabei freiwerdende Energie als Röntgenquant $h\nu$ emittiert. Für solche Übergänge gilt die strenge Dipolauswahlregel $|\Delta l| = 1$. Wegen der Lokalisierung des Rumpfniveaus und dem nötigen Überlapp der Wellenfunktionen im Übergangsmatrixelement ist die emittierte Röntgenstrahlung ebenfalls eine lokale Sonde.

Für den in Abb. 2 gezeigten Fall eines Loches mit s-artiger Symmetrie wird durch die Röntgenemissionsspektroskopie die lokale, p-artige Zustandsdichte des Valenzbandes ausgelotet. Wegen der Beteiligung der Bindungselektronen an der Rekombination erhält man dabei Informationen über die chemische Nachbarschaft eines Atoms. Für die Interpretation und Diskussion der Augermessungen werden aus diesem Grund für die in dieser Arbeit interessierenden Verbindungen veröffentlichte Emissionsspektren, soweit sie verfügbar waren, herangezogen.

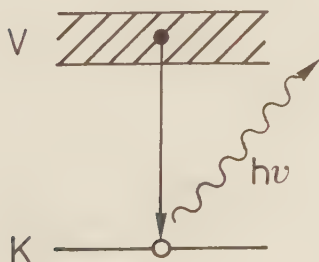


Abb. 2: Prinzip der Röntgenemission

2.3 PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (XPS)

In der Photoelektronenspektroskopie wird die Probe mit monoenergetischen Photonen zur Emission angeregt, deren Energieverteilung gemessen wird. Als Photonenquelle wurde in dieser Arbeit die Al-K_α -Röntgenlinie verwendet ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$, natürliche Linienbreite: $0,8 \text{ eV}$). Mit der Kenntnis der Photonenenergie $h\nu$ und der gemessenen Photoelektronenenergie E_e kann die Bindungsenergie E_B eines Elektronenniveaus bestimmt werden (Abb. 3) aus der Gleichung:

$$E_B = h\nu - E_e \quad (2)$$

Die Energien sind dabei alle auf das Fermi-niveau als Referenz bezogen.

Diese Spektroskopie ist oberflächenspezifisch, da ihre Informationstiefe durch die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen und nicht durch die Eindringtiefe der Röntgenquanten bestimmt ist. Aussagen über die Bindung eines Elements können wegen der Verschiebung der Elektronenbindungsenergien (chemical shift) durch den Ladungstransfer in den Valenzniveaus gewonnen werden.

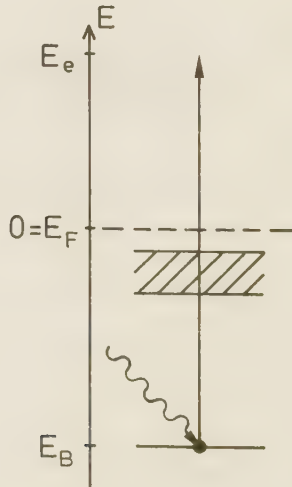


Abb. 3: Prinzip des Photoeffekts

2.4 ELEKTRONENVERLUSTSPEKTROSKOPIE (ELS)

In der Energieverlust-Elektronenspektroskopie werden die durch Elektronenstöße möglichen Anregungszustände einer Probe bestimmt. Zu diesem Zweck wird sie mit Elektronen der Energie E_p beschossen und in Reflexion das Verlustspektrum $I(\Delta E)$ aufgenommen.

Der überwiegende Teil der Elektronen verläßt den Festkörper, ohne einen Verlust erlitten zu haben. Dies führt zu einem scharfen Primärpeak bei $\Delta E = 0$ (Abb. 4). Diejenigen Elektronen, die durch eine Anregung ΔE einen Verlust er-

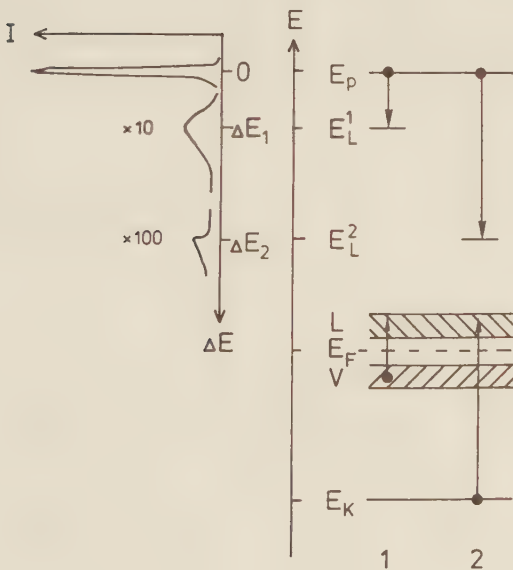


Abb. 4: Prinzip der Elektronenverlustspektroskopie mit schematischem Spektrum $I(\Delta E)$

Übergang 1: Interbandübergang $E_L^1 = E_p - \Delta E_1$

Übergang 2: Core-Verlust $E_L^2 = E_p - \Delta E_2$

leiden, treten mit der Energie $E_L = E_p - \Delta E$ aus dem Festkörper aus. An die Verluste durch Intrabandanregungen schließt sich im Spektrum das Gebiet der Interbandübergänge an (Übergang 1 in Abb. 4). Die Linienform wird dabei durch die Dichte der besetzten und unbesetzten Elektronenzustände mitbestimmt. In diesem Energiebereich erscheinen auch die Verluste durch Plasmonenerzeugung.

Elektronenanregungen aus Rumpfniveaus (Übergang 2 in Abb. 4) führen zu Absorptionskanten, in deren Struktur sich wegen der Schärfe der Coreniveaus nur die Dichte der unbesetzten Zustände am Ort des angeregten Atoms widerspiegelt.

3. MESSTECHNIK

In den folgenden Abschnitten werden die meßtechnischen und experimentellen Voraussetzungen für die Erstellung dieser Arbeit vorgestellt. Nach einer Beschreibung der eingesetzten Apparatur und des verwendeten Spektrometers wird über die Aufnahme der Meßdaten und ihre anschließende Verarbeitung in einem Prozeßrechner berichtet. Daran schließt sich ein Abschnitt über die Präparation der untersuchten Proben an.

3.1 MESSAPPARATUR

Die Messungen wurden in einer Edelstahlkammer der Firma Vacuum Generators Ltd. durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist in Abb. 5 zu sehen. Von einer Turbomolekularpumpe TMP (LH Turbovac 360), die über ein Eckventil EV vom Rezipienten abgetrennt werden konnte,

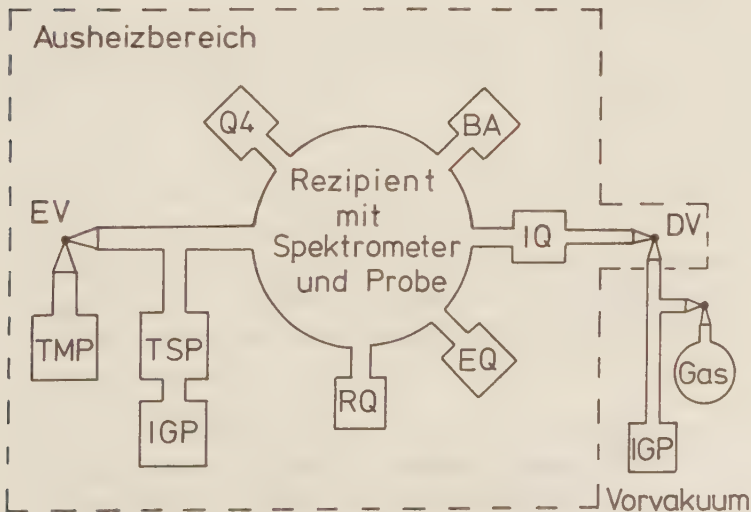


Abb. 5: Prinzipieller Aufbau der Meßapparatur

einer kühlbaren Titansublimationspumpe TSP und einer 50l Ionengetterpumpe IGP wurde die Apparatur unter Vakuum gehalten. Nach dem Ausheizen betrug der Enddruck $p_E < 9 \cdot 10^{-9}$ Pa gemessen mit der Bayard-Alpert-Röhre BA, der Arbeitsdruck war typisch $p_A \sim 7 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Die Probe, die auf einem durch Elektronenbeschuß indirekt heizbaren Halter montiert war, konnte mit einer Elektronenquelle EQ ($U_{max} = 2,5$ kV, $I_{max} = 15$ μ A) und der Al-K $_{\alpha}$ -Linie einer Röntgenquelle RQ ($P_{max} = 600$ W) zur Elektronenemission angeregt werden. Die vom Target ausgesendeten Elektronen wurden mit einem Kugelspektrometer (VG ESCA 3), auf das im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird, analysiert.

Die Ionenquelle IQ diente zur Präparation der Proben, welche zur Reinigung mit Argon und zur Herstellung der Verbindungen mit Stickstoff bzw. Sauerstoff beschossen wurden. Der Gaseinlaß erfolgte dabei über ein Dosierventil DV direkt in die Ionenkanone. Um mit Gas genügender Reinheit arbeiten zu können, wurde das Vorvakuum bis zum Fluten mit dem Reaktionsgas mit einer 8l Ionengetterpumpe IGP auf einem Druck $p < 3 \cdot 10^{-4}$ Pa gehalten.

3.2 SPEKTROMETER

Das Spektrometer ist ein in zwei Dimensionen fokussierender 150° Kugelmanalysator (VG ESCA 3) mit einem Sollbahnradius $R = 10$ cm. Die Breite w der Ein- und Austrittsspalte kann über einen Verschiebemechanismus gewählt werden. Für das Auflösungsvermögen $\Delta E/E = w/2R$ /BRLY 74/ ergibt sich für die verwendete Blendenbreite $w = 2$ mm ein Wert von 1%.

Nach dem Verlassen des Analysators werden die spektroskopierten Elektronen in einem Channeltron verstärkt. Das Signal $S(E)$ an seinem Ausgang ist im Betrieb des Spektrometers mit variabler Plattenspannung ($\Delta E/E = \text{konst.}$) mit der Zahl der detektierten Elektronen $I(E)$ über die

zur Energie proportionale Transmission verknüpft /L 74/:

$$S(E) \propto I(E) \cdot E \quad (3)$$

Höherenergetische Elektronen werden wegen der proportional zur Energie wachsenden Verbreiterung ΔE des Spektrometers schlecht aufgelöst, so daß zu deren Nachweis der Analysator mit konstanter Paßenergie E_{pass} betrieben wird. Dies bedeutet, daß aufgrund des Auflösungsvermögens für ΔE gilt /P 74/:

$$\Delta E = w \cdot E_{\text{pass}} / 2R = \text{konst.} \quad (4)$$

Die Energieselektion wird in dieser Betriebsart durch ein variables Vorverzögerungsfeld R ermöglicht, gegen das die Elektronen anlaufen müssen. Die zu R proportionale Aufweitung des Strahls bewirkt, daß sich die Transmissionsfunktion linear mit $1/E$ ändert und für das Signal $S(E)$ gilt /L 74/:

$$S(E) \propto I(E)/E \quad (5)$$

Für die Spektren im Energiebereich $E < 200$ eV wurde der Analysator mit variabler Plattenspannung und für den Bereich $E > 200$ eV mit variabler Vorverzögerung betrieben.

3.3 MESSVERFAHREN

Die Messung wird von einem in Maschinensprache programmierbaren 12 K x 20 bit Prozeßrechner (Nicolet Instruments 1080) gesteuert. Die Funktionsweise des Verfahrens soll an Hand des Blockschaltbildes in Abb. 6 beschrieben werden.

Elektronen, die von der Probe emittiert werden, gelangen aus einem feldfreien Raum in das beschriebene Kugelspektrometer KS und werden dort nach der Energie selektiert, bevor sie zum Nachweis in das

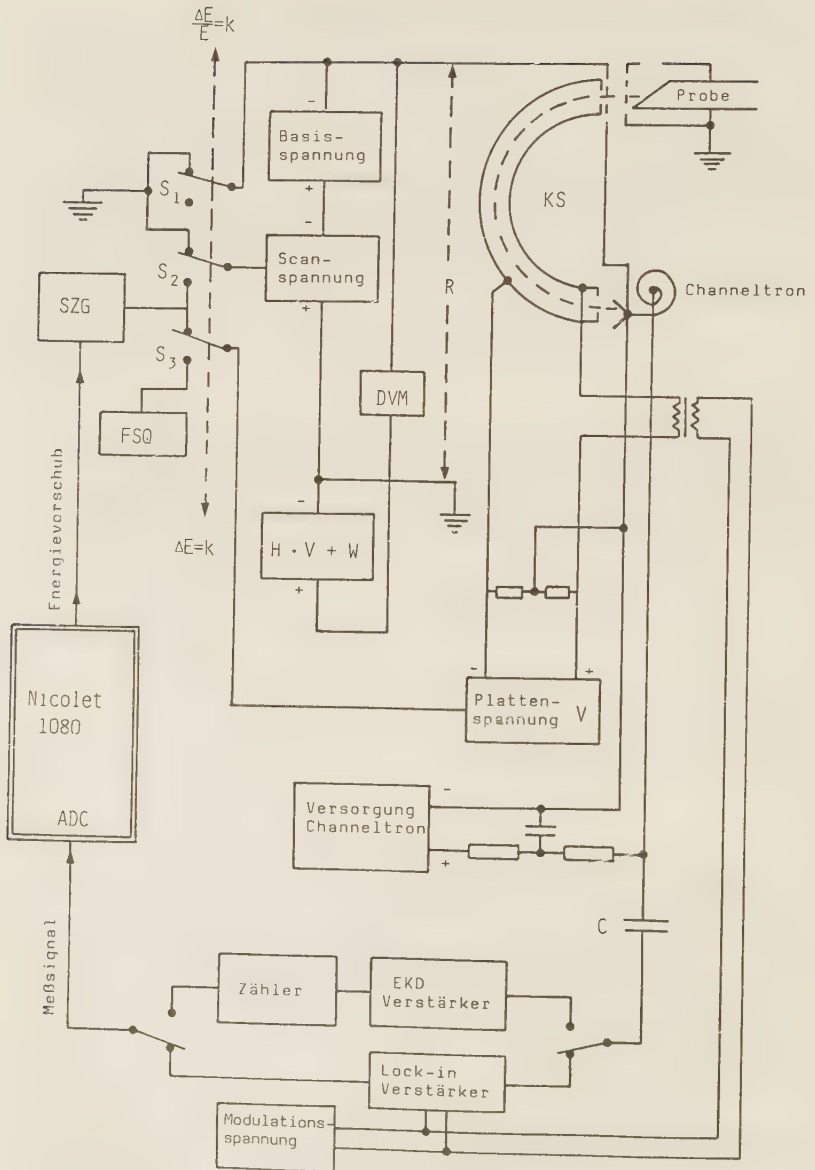


Abb. 6: Blocksaltbild der Meßanordnung

Channeltron gelangen. Der Computer steuert über den Energievorschub einen erdfreien Sägezahngenerator SZG, dessen Ausgangsspannung für die zwei Analysatorbetriebsarten verwendet werden kann. Diese können über den Dreifachschalter $S_1 \dots S_3$ gewählt werden:

i) Variable Plattenspannung V ($\Delta E/E = K$)

Die Plattenspannung V wird über den Sägezahngenerator SGZ variiert, der ein Netzgerät programmiert. Dessen Ausgangsspannung wird über einen Spannungsteiler so an die Kalotten des Spektrometers gelegt, daß sich die Elektronensollbahn auf Erdpotential befindet.

ii) Variable Vorverzögerung R bei konstanter Paßenergie ($\Delta E = K$)

Von einer Festspannungsquelle FSQ wird die Plattenspannung V und damit die Paßenergie des Analysators konstant gehalten. Zur Energie-selektion müssen die Elektronen gegen ein variables Vorverzögerungs-potential R anlaufen, das von zwei Netzgeräten erzeugt wird. Über die Programmierung durch den Sägezahngenerator SGZ wird auf eine Basisspannung die Scanspannung addiert. Mit Hilfe zweier Netzgeräte ist es möglich, durch Abbremsen bzw. Beschleunigen Elektronen mit Energien, die sowohl größer als auch kleiner als die Paßenergie sein können, nachzuweisen.

Ein Digitalvoltmeter DVM zeigt die Energie der spektroskopierten Elektronen bezüglich Fermi-niveau an, indem zur Vorverzögerung R die zur Plattenspannung V proportionale Paßenergie $H \cdot V$ und eine als konstant angenommene Austrittsarbeit W des Analysators addiert werden.

Die Elektronen, die in den Channeltronverstärker gelangen, erzeugen ein Signal $S(E)$, das über den Auskoppelkondensator C wahlweise an einen Lock-in Verstärker (PAR 124A) oder eine Zählelektronik mit vorgeschalteten Einkanaldiskriminator EKD und Verstärker gelegt werden kann. Im Lock-in Betrieb wird eine sinusförmige Modulationsspannung über einen Transformator auf die positive Analysatorkalotte gelegt (Amplitude typisch $0,1 V_{pp}$). Der Verstärker liefert in dieser Betriebsart am Ausgang die erste Ableitung $dS(E)/dE$ des Signals, während mit dem Ratemeter direkt $S(E)$ aufgenommen wird. Die Meßsignale werden dann über einen AD-Wandler ADC in den Rechner gegeben, wo sie gespeichert werden.

3.4 VERARBEITUNG DER MESSDATEN

Neben der Steuerung der Messung kann der Rechner zur Verarbeitung der aufgenommenen Kurven herangezogen werden. So ist eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses durch mehrmaliges Messen und Aufaddieren eines Spektrums in seinem Speicher möglich. Darüber hinaus gestattet er auch eine Software-Bearbeitung der erfaßten Daten, deren Ziel es ist, ein Spektrum von Untergrundeinflüssen und Apparatefunktion zu bereinigen, um so das unverfälschte Augersignal zu erhalten. Dies soll im folgenden exemplarisch am B-KVV Augerübergang des hexagonalen Bornitrids diskutiert werden.

Das vom Lock-in Verstärker in differenzierter Form eingegebene und im Rechner aufaddierte Spektrum dS/dE (Abb. 7a) wird numerisch zur $S(E)$ -Kurve integriert (Abb. 7b). Das Augersignal sitzt auf einem in seinem Verlauf unbekannten hohen Untergrund. Dieser besteht aus Sekundärelektronen, die über Stoßkaskaden vom Primärstrahl angeregt werden. Bei Photonenanregung der Augeremission fällt der Untergrund viel geringer aus, weil die Sekundärelektronen nur durch Photoelektronen erzeugt werden.

Die gängigen Untergrundabzugsverfahren gehen von der Voraussetzung aus, daß sich dieser über ein größeres Energieintervall und speziell unter der Augerlinie nur schwach ändert /WM 81/. Dies ist im Bereich kinetischer Energien < 30 eV nicht der Fall, da dort Strukturen durch die elektronische Zustandsdichte und durch Plasmonenzerfälle existieren. Auch auf der Verlustseite in der Nähe des Primärelektronenpeaks wird die Annahme eines schwach veränderlichen Untergrunds verletzt, weil ihn dort inelastisch gestreute Elektronen, Plasmonen- und Interband- sowie Rumpfelektronenanregungen variieren. Bis auf die KVV-Übergänge des Lithiums, die teilweise Energien im Bereich $\lesssim 30$ eV besitzen, liegen alle anderen untersuchten Augerlinien in genügendem energetischen Abstand von den geschilderten Einflüssen. Es wurde deshalb ein Untergrund $U(E)$ (Abb. 7b) durch Anpassung eines Polynoms an die höherenergetische Seite des Spektrums von der integrierten Meßkurve abgezogen /WM 81/. Man erhält daraus eine Elektronenverteilung $dN(E)/dE$.

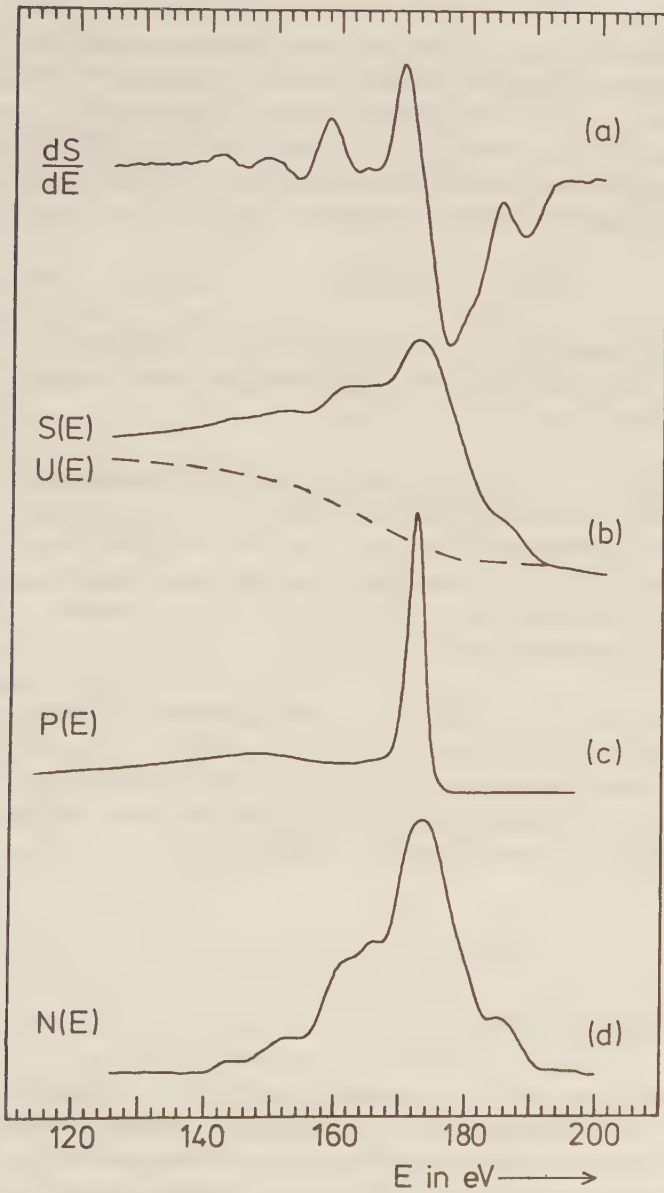


Abb. 7: Bearbeitung der differenzierten Augermessung dS/dE bis zur $N(E)$ -Darstellung

Augerelektronen können ihrerseits Verluste im Festkörper erleiden und so ihren eigenen Untergrund schaffen. Weiterhin erfahren sie eine Verbreiterung durch das Nachweissystem. Unter der Annahme, daß sich Probe und Spektrometer als ein lineares System beschreiben lassen, kann man diese Verteilung $N'(E)$ als Selbstfaltung der wahren Augerlinie $N(E)$ mit einer Apparatefunktion $P(E)$ schreiben /L 76/:

$$N'(E) = \int N(E') P(E - E') dE' \quad (6)$$

Die Faltungsfunktion $P(E)$ wird näherungsweise durch den Primärelektronenstrahl bei der Energie des Augerübergangs samt seinen Verlusten wiedergegeben (Abb. 7c).

In dieser Betrachtung steckt die Annahme, daß Primärelektronen im wesentlichen die gleichen Verlustmechanismen erfahren wie die Augerelektronen. Intrinsische Verluste, die mit dem Mechanismus des Augerprozesses verknüpft sind, werden vom Primärstrahl nicht erfaßt. Er kann nur über extrinsische, die mit dem Transportprozeß zusammenhängen, Informationen liefern.

Die Entfaltung der Verteilung $N'(E)$ mit dem Primärpeak $P(E)$ wird in dieser Arbeit über eine Fouriertransformation ausgeführt /L 76/. Ihr Ergebnis muß schließlich noch mit der für die jeweilige Betriebsart des Spektrometers gültigen Transmissionsfunktion korrigiert werden, um die unverfälschte Augerverteilung $N(E)$ zu erhalten (Abb. 7d).

3.5 PROBENPRÄPARATION

In dieser Arbeit werden KVV-Augerspektren von Lithium, Beryllium und Bor in den Verbindungen Nitrid und Oxid untersucht und mit denen der Elementproben verglichen. In der Reihe der Borverbindungen wird weiterhin das Karbid betrachtet. Im folgenden soll die Präparation der verwendeten Proben beschrieben werden.

Das reine, polykristalline Lithium wurde von einem Barren (Fa. Merck, Reinheit 99%) geschnitten und mit Wolframbeinchen auf einem Tantalblech am indirekt beheizbaren Probenhalter fixiert /F 83/. Um eine massive Oxidation der Probe zu verhindern, wurde sie während des Arbeitens unter Atmosphäre permanent mit n-Hexan überspült /DFWM 81/. Nach Ionenbeschuß konnten die verbliebenen Verunreinigungen Sauerstoff, Kohlenstoff und Kalzium durch Anschmelzen der Probe und Verdampfen der Oberfläche bei $T = 453 \text{ K}$ weitgehend entfernt werden. Die kristalline, (0001) orientierte Berylliumscheibe (Kristallhandlung Kelpin) sowie die polykristallinen Bor- und Borkarbidproben wurden durch abwechselndes Heizen (Be: $T = 870 \text{ K}$; B, B_4C : $T = 1800 \text{ K}$) und Argonionenbeschuß (typische Beschußwerte: $E = 800 \text{ eV}$, $I = 2 \text{ }\mu\text{A}$, $p = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$) gesäubert. Nach diesen Reinigungsprozeduren waren nur geringe Reste an Verunreinigungen auf den Proben nachweisbar (C, Ca und N auf B; Ar, N und O auf B_4C).

Die Oxide von Lithium und Beryllium wurden durch Sauerstoffangebot (Dosis: 50 - 100 L) in situ aus den reinen Elementproben bei Raumtemperatur hergestellt. Wegen der Beständigkeit von Bor gegenüber einer solchen Behandlung /RKK 82/, wurde es durch reaktives Sputtern ($E = 500 \text{ eV}$, $I = 1 \text{ }\mu\text{A}$, $p = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $t = 4 \text{ h}$) oxidiert. Ein geringer Rest an elementarem Bor blieb auch nach ausgedehnten Sauerstoffionenbeschuß übrig. Die Verbindungen Li_2O , BeO und B_2O_3 wurden während der Experimente unter dem Primärelektronenstrahl zerstört, was sich im Augenspektrum durch das Anwachsen des Peaks der reinen Elemente bemerkbar machte.

Das chemisch und unter Elektronenbeschuß sehr beständige hexagonale Bornitrid - ein weißes Pulver (Fa. Merck) - wurde, um Aufladungen zu vermeiden, in einer Wasser-Kohlenstoff-Suspension (Aquaduc) eingebettet, die auf das Tantalblech des Probenhalters aufgetragen wurde. Die im Handel erhältlichen Verbindungen Li_3N und Be_3N_2 oxidierten trotz des Arbeitens unter Schutzgas so stark durch, daß sie für die oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden nicht mehr verwendet werden konnten. Die beiden Nitride mußten deshalb im Rezipienten aus den reinen Metallproben erzeugt werden. Be_3N_2 wurde dabei durch Stickstoffbe-

schuß der sauberen Berylliumkristallscheibe präpariert ($E \approx 700$ eV, $I = 1$ μ A, $p = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa, $t = 2$ h). Die Herstellung einer reinen Lithium-nitridoberfläche erwies sich als sehr schwierig /DFWM 81/. Sie konnte erst nach einem Angebot von 10 Pa N_2 für $3,5$ h bei Raumtemperatur aus reinem Lithium produziert werden. Der Erfolg war durch das optische Verhalten der Probe erkennbar. Ihre glatte, metallisch glänzende Oberfläche wurde porös und nahm eine braun-violette Farbe an /F 83/.

Die Qualität der Präparation und die Reinheit der Proben sind den Übersichtsspektren zu entnehmen. Sie befinden sich im Anhang A. Dort sind jeweils die Augerspektren von einem leichten Element mit seinen Verbindungen in einer Abbildung zusammengefaßt.

4. KREUZÜBERGÄNGE

Zur Diskussion von Augerspektren in Verbindungen wurde der Begriff des Kreuzübergangs eingeführt, um Zerfallskanäle, die bei den Elementen nicht beobachtet werden, deuten zu können /M 75/. Er wurde besonders zur Interpretation der häufig untersuchten Oxide und Fluoride verwendet /CEP 73, K 76, T 78b, WM 81/. Als Kreuzübergänge im engeren Sinn bezeichnet man interatomare Augerprozesse, bei denen das im Anfangszustand an einem Atom lokalisierte Loch durch Elektronen "kreuzartig" vom Nachbaratom aufgefüllt wird, wobei im Endzustand an diesem zwei Löcher verbleiben. Bevor die Experimente an den untersuchten Verbindungen der leichten Elemente vorgestellt und diskutiert werden, soll zuerst über die Bedeutung dieser interatomaren Übergänge gesprochen werden.

Die Wahrscheinlichkeit $P_{i \rightarrow f}$ für einen Augerübergang vom Anfangszustand ψ_i in den Endzustand ψ_f kann geschrieben werden /L 82/:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_i - E_f - E) \rho(E) \quad (7)$$

wobei die Energieerhaltung durch $\delta(E_i - E_f - E)$ gesichert wird. $\rho(E)$ beschreibt die Dichte der Kontinuumszustände. Für das Matrixelement gilt:

$$|M|^2 = |\langle \psi_f | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_i \rangle|^2 \quad (8)$$

wobei ψ_i und ψ_f antisymmetrische Zweiteilchen-Wellenfunktionen sind /W 27/. ψ_f beschreibt den Endzustand eines Elektrons im Rumpfniveau und eines Elektrons, dem Augerelektron, im Kontinuum. ψ_i baut sich aus den Wellenfunktionen der am Zerfall beteiligten Elektronen im Anfangszustand auf.

In der MO-Theorie werden die molekularen Wellenfunktionen ψ_{AB} eines zweiatomigen Moleküls bestehend aus den Atomen A und B durch eine Linearkombination der Atomorbitale ψ_A und ψ_B geschrieben (LCAO) /C 69/:

$$\psi_{AB} = C_A \psi_A + C_B \psi_B \quad (9)$$

C_A und C_B beschreiben das Gewicht der entsprechenden atomaren Wellenfunktionen am Molekülorbital.

Einsetzen der Gleichung (9) in (8) liefert für das Übergangsmatrixelement, wenn die beiden am Augerzerfall beteiligten Elektronen aus dem Orbital ψ_{AB} stammen, vier Integralterme /WM 81/:

$$|M|^2 = |C_A^2 D_{AA} + C_A C_B D_{AB} + C_B C_A D_{BA} + C_B^2 D_{BB}|^2 \quad (10)$$

wobei die Indizes A und B den Beitrag der Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B in den Integralen D anzeigen. An Hand von Abb. 8, die einer Veröffentlichung von R. Weißmann und K. Müller /WM 81/ entnommen wurde, soll die Bedeutung dieser Integrale veranschaulicht werden. D_{AA} beschreibt den intraatomaren, D_{AB} und D_{BA} einen interatomaren Augerübergang, während D_{BB} der eigentliche Kreuzübergang ist. Die angegebenen Werte für das Betragsquadrat der Integralterme wurden für den kovalenten Fall ($C_A = C_B$) eines Be_2 -Moleküls mit dem Atomabstand nächster Nachbarn im Berylliumkristall und Gaußwellenfunktionen berechnet /WM 81/. Danach ist der intraatomare Übergang dominant, der Kreuzübergang trägt aber immerhin mit etwa 3% zum Augerprozeß bei.

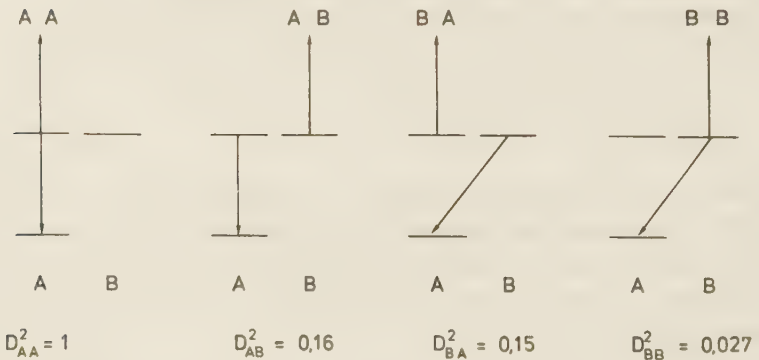


Abb. 8: Mögliche Augerprozesse in einem zweiatomigen Molekül AB.

Die Werte von D^2 wurden für ein Be_2 -Molekül bestimmt /WM 81/.

Im heteropolaren Molekül mit stark ionischem Bindungscharakter kann sich dies durch unterschiedliche Gewicht C_A und C_B der Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B im Molekülorbital ψ_{AB} ändern. Wenn das Atom B das elektronegativere Element ist, gilt $C_A^2 \ll C_B^2$. Für den Augerzerfall am kationischen Partner A bedeutet dies, daß der Kreuzübergang gegenüber dem intraatomaren Prozeß gemäß Gleichung (10) dominieren kann. Dies ist insofern plausibel, weil bei einem großen Unterschied in der Elektronegativität und damit zwischen C_A^2 und C_B^2 eine Ladungsumverteilung vom elektropositiven zum elektronegativen Element stattfindet, an dem im Grenzfall rein ionischer Bindung ($C_A = 0$) die Valenzelektronen lokalisiert sind. Das Loch am Kation kann dann nur noch durch die Elektronen des Partners rekombinieren.

Sitzt im Anfangszustand das Loch am Anion, werden nach dem diskutierten Modell die Relaxationen ausschließlich über intraatomare Zerfälle laufen. Dies hat zwei Konsequenzen: Der Einfluß der Bindung wird beim Zerfall des Anions nicht so gravierend sein, zum anderen werden die Löcher des Endzustands am rekombinierenden Atom lokalisiert bleiben, da vom Partneratom praktisch keine weiteren Elektronen mehr abgezogen werden können.

Die Überlegungen zum Kreuzübergang werden durch Rechnungen von Matthew et al. gestützt, nach denen solche Prozesse in stark ionischen Kristallen nur am Kation wahrscheinlich sind, allerdings auch nur, wenn die Energie der emittierten Elektronen klein ist /MK 75/. Eine Abschätzung von Fuggle liefert ein quantitativeres Ergebnis. Die Bindungsenergien des Niveaus für das Loch im Anfangszustand soll kleiner 100 eV sein, damit interatomare Rekombinationen an Bedeutung gewinnen /F 81/.

5. EXPERIMENTE

Der Augereffekt an Verbindungen soll an den Übergängen der Atome Lithium, Beryllium und Bor in verschiedenen chemischen Umgebungen untersucht werden. Bei diesen Elementen können als Folge der Anregung eines K-Loches nur Valenzelektronen an der Rekombination beteiligt sein. Da die Spektren dieser KVV-Übergänge nicht leicht zu interpretieren sind, werden zusätzliche Informationen aus XPS- und ELS-Experimenten sowie veröffentlichte SXS-Daten herangezogen.

5.1 DIFFERENZIERTE KVV-AUGERSPEKTREN VON LITHIUM,

BERYLLIUM UND BOR

Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Augerübergang wird an den KVV-Spektren der leichten Elemente Lithium, Beryllium und Bor in Abb. 9, 10 und 11 demonstriert. Die hier vorgestellten Spektren wurden an Festkörpern gemessen, die ausschließlich aus Elementen der 2. Reihe des Periodensystems aufgebaut sind. Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, überstreichen die Elektronegativitäten χ der Atome einen weiten Bereich /C 75/:

Tabelle 1: Elektronegativität χ der Elemente der 2. Reihe des Periodensystems

Element	Li	Be	B	C	N	O	F
χ	1.00	1.76	2.20	2.45	3.15	3.65	4.00

Die Bindungen unter diesen Elementen werden deshalb zwischen mehr kovalenten und stark ionischen Anteilen variieren. Die generelle Tendenz unter den Proben ist, daß der ionische Anteil in den Verbindungen einer



Abb. 9: Differenzierte Lithium KVV-Augerspektren

Atomsorte vom Elementfestkörper bis zum Oxid zunimmt, dagegen in den Nitriden bzw. Oxiden vom Lithium über das Beryllium bis zum Bor abnimmt. So ist Li_3N eine stark ionische /DM 80/, BN dagegen eine sehr kovalente Verbindung /HW 70/. Neben dem Nitrid ist das Oxid des Lithiums sowie das des Berylliums ein Festkörper mit überwiegend ionischen Anteilen, während das Borkarbid ebenso wie BN kovalente Proben sind. Zwischen diesen extremen Bindungsformen sind Be_3N_2 und B_2O_3 angesiedelt.

Durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der 1s-Elektronen in Lithium, Beryllium und Bor wird zudem der Bereich der Augerenergien von wenigen eV bis nahe 200 eV überdeckt, wie aus den Energieskalen der Abbildungen 9 - 11 zu sehen ist. Die Untersuchung dieser Verbindungen und der Vergleich ihrer Augerspektren untereinander sollten daher systematische Änderungen aufzeigen und so auch Erkenntnisse über das Konzept des Kreuzübergangs bringen.

Die erste augenfällige Beobachtung in den Spektren der drei Abbildungen ist, daß die reinen Elemente und auch das Borkarbid einen einzigen Übergang besitzen, jedoch jedes Nitrid und Oxid unabhängig von der Ionizität der Bindung und der Übergangsenergie ein Multiplett von Linien erkennen läßt. Gleichzeitig ist für jeweils eine Atomsorte der intensitätsreichste Übergang im Vergleich zum reinen Element stärker für das Oxid als für das Nitrid zu kleineren Energien verschoben. Diese Energieverschiebung kann qualitativ leicht verstanden werden durch den "chemical shift" des Rumpfniveaus und die ansteigende Bindungsenergie der Valenzelektronen beim Übergang vom Nitrid zum Oxid /G 82/. Der markanteste Einfluß auf die Augerkurven durch die chemische Umgebung der leichten Elemente bleibt jedoch das Aufspalten in ein Multiplett.

Ein Vergleich der in den Abb. 9 - 11 vorgestellten Spektren mit veröffentlichten Messungen zeigt für Bor und B_2O_3 /DDP 76, JH 80/ gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß die zitierten Autoren ihre Energien auf das Vakuumniveau beziehen. Nicht in Einklang stehen jedoch die Borkurven mit den Ergebnissen von Dagoury und Vigner /DV 77/. Da ihr Spektrum von B_4C unseren Messungen an einer unge-

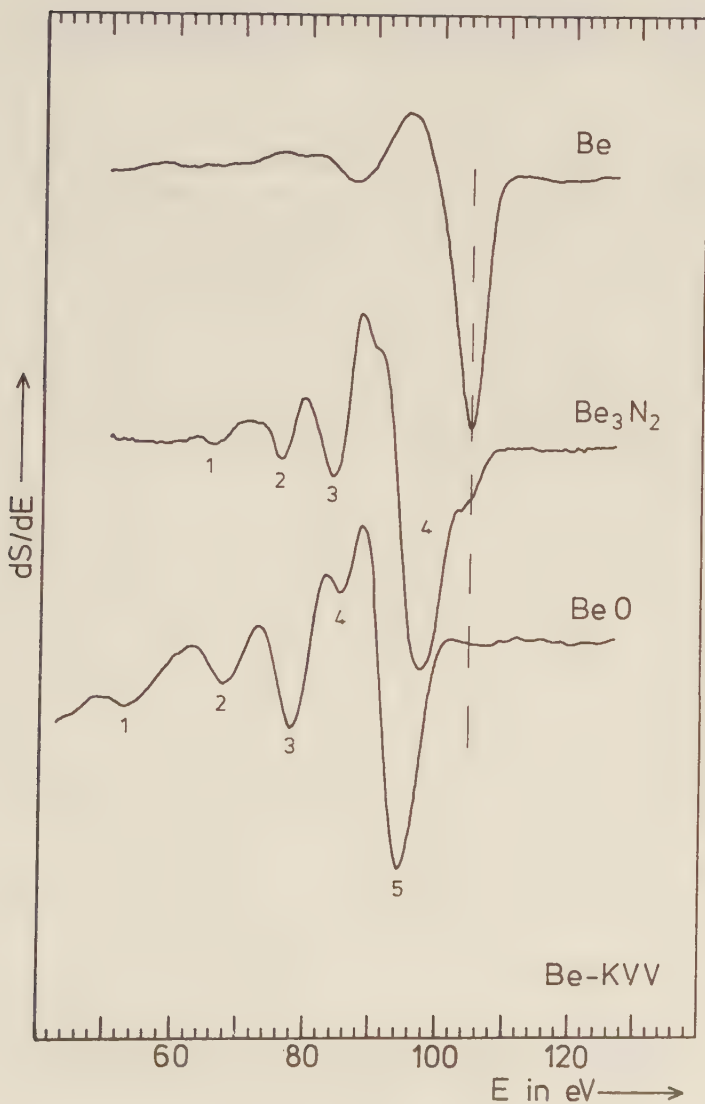


Abb. 10: Differenzierte Beryllium KVV-Augerspektren

reinigten Probe entspricht, können die Unterschiede in der Energie und der Linienform der anderen Borproben auf eine unzureichende Präparation durch die Autoren zurückgeführt werden. Nur zwischen den B_2O_3 -Kurven besteht eine qualitative Ähnlichkeit.

Für Lithium und Beryllium und deren Oxide existieren ebenfalls veröffentlichte Augermessungen verschiedener Autoren /CEP 73, DDP 76, DFW 81, FB 82, SP 73/. Sie stehen mit den hier präsentierten Spektren in guter Übereinstimmung. Keine Vergleichsdaten wurden für die in dieser Arbeit neu vorgestellten Messungen an Li_3N und Be_3N_2 gefunden.

Die in den drei Abbildungen auf den gestrichelten Linien sitzenden Übergänge in den Verbindungsspektren werden, wie im Abschnitt Probenpräparation angedeutet, durch verbleibende Reste an Atomen in einer Elementumgebung verursacht.

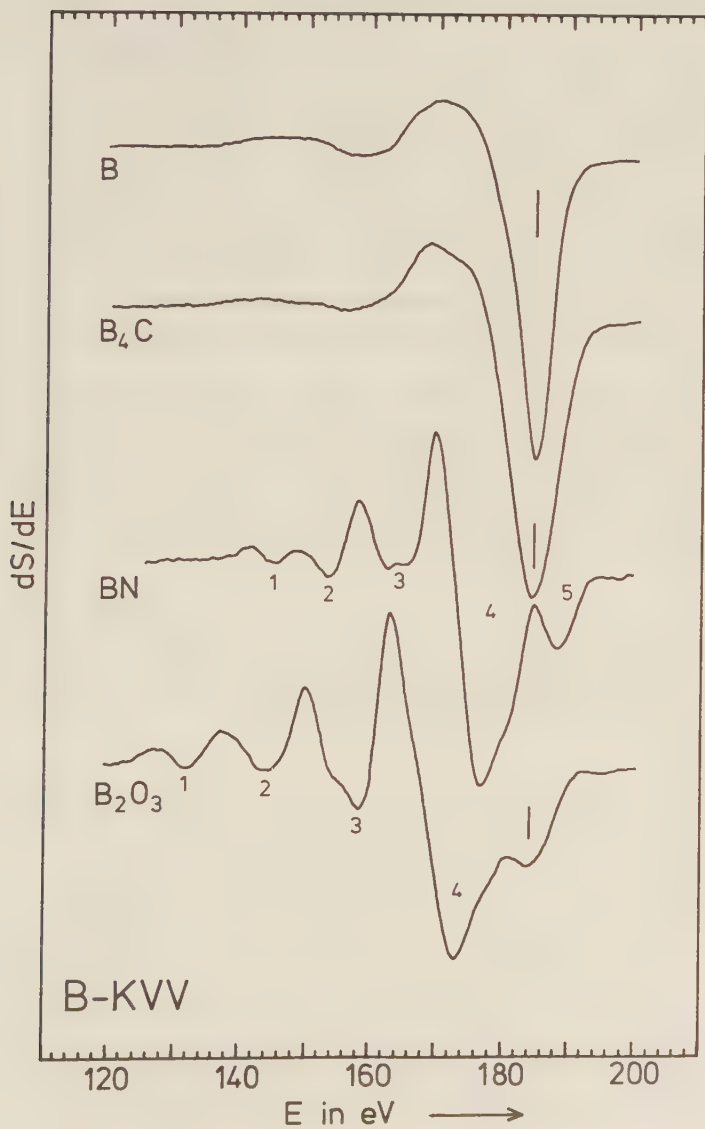


Abb. 11: Differenzierte Bor KVV-Augerspektren

5.2 DIE INTEGRIERTEN KVV-SPEKTREN

Die differenzierten KVV-Spektren der Beryllium- und Borproben aus Abb. 10 und 11 wurden nach dem im Abschnitt 3.4 beschriebenen Verfahren integriert und bearbeitet. Das Ergebnis ist in Abb. 12 und 13 zu sehen. Bei den Element- und Borkarbidkurven konnten die durch Plasmonenanregungen verursachten Oszillationen auf der niederenergetischen Seite in den dS/dE-Spektren durch die Entfaltung als Verluste erkannt werden. Sowohl bei den Nitriden als auch bei den Oxiden von Beryllium und Bor ist durch die Bearbeitung keine deutliche Struktur verschwunden, die Zahl der Übergänge im Multipllett ist gleichgeblieben.

Das Modell von Joyner et al. /JH 80/, welches die niederenergetischen Linien des B_2O_3 -Spektrums als Plasmonenverluste erklärt, kann daher nicht gestützt werden. Es widerspricht zudem Untersuchungen an Magnesium und Aluminium, die eindeutig gezeigt haben, daß die Wahrscheinlichkeit für Plasmonenanregungen während der Oxidation massiv zurückgeht /CRC 76, G 82/.

Auf Grund der Bearbeitung muß davon ausgegangen werden, daß die Linienvielfalt der Übergänge nicht über Verlustmechanismen, sondern durch Einflüsse der chemischen Bindung der Atome mit ihren Nachbarn zustandekommt.

Die Spektren der Lithium KVV-Zerfälle wurden nicht in dieser Form dargestellt. Ursache hierfür war, wie in Abschnitt 3.4 angesprochen, der für den hier verwendeten Untergrundabzug ungeeignete Energiebereich. Weiterhin benötigt man für die Entfaltung den Primärpeak bei der Energie des jeweiligen Augerübergangs. Das Verlustspektrum für Primärenergien um 50 eV zeigt jedoch den steilen Untergrund der wahren Sekundärelektronen, der bei dem in dieser Arbeit verwendeten Entfaltungsprozeß über die Fouriertransformation zu unerwünschten, nicht kontrollierbaren Oszillationen führte. Deswegen können die Lithiumspektren nur in der differenzierten dS/dE-Form verwendet werden. Dies ist wohl erlaubt, da die Verlustspektren keine Strukturen vorweisen, die darauf hindeuten

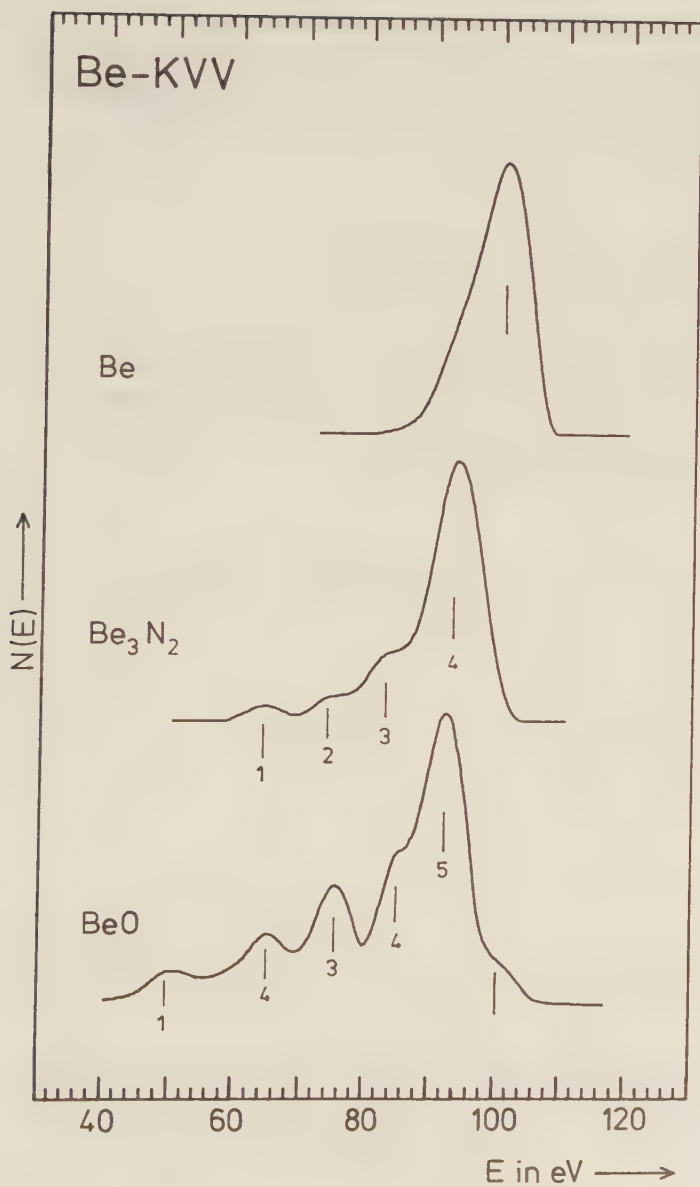


Abb. 12: Integrierte Beryllium KVV-Augerspektren

würden, daß beobachtete Übergänge in den dS/dE-Kurven durch andere Mechanismen als den Augerzerfällen erzeugt werden. Beim direkten Vergleich der Lithiumdaten mit anderen Augermessungen müssen diese ebenfalls in der Darstellung ihrer ersten Ableitung verwendet werden.

5.3 XPS-MESSUNGEN UND SXS-DATEN

Ebenso wie der Augerzerfall zeigen auch der Konkurrenzprozeß der Röntgenemission und die Photoelektronenspektroskopie den Einfluß der chemischen Bindung auf das emittierende Atom. Bei den Bindungsenergien des Metall K-Niveaus macht sie sich durch den "chemical shift", wie aus Tabelle 2 zu sehen ist, bemerkbar.

Tabelle 2: Bindungsenergien des K-Niveaus von Lithium, Beryllium und Bor von verschiedenen Proben in eV

	Li	Be	B
Element	54	111,8	187,0
Karbid	-	-	186,1
Nitrid	?	113,6	191,0
Oxid	54,6	114,8	193,0

Die Bindungsenergien für die Beryllium und Bor 1s-Niveaus stammen aus eigenen XPS-Messungen. Sie stimmen im Rahmen der Genauigkeit von 1 eV mit Literaturwerten überein /HJGNS 70, C 75, WRDM 79/. Für Be_3N_2 konnte kein Vergleichswert gefunden werden. Die Bindungsenergien des Lithium K-Niveaus wurden nicht selbst vermessen, in der Tabelle sind daher veröffentlichte Werte eingetragen /B 77a, U 70/. Für Lithiumnitrid konnte keine Bindungsenergie ausfindig gemacht werden.

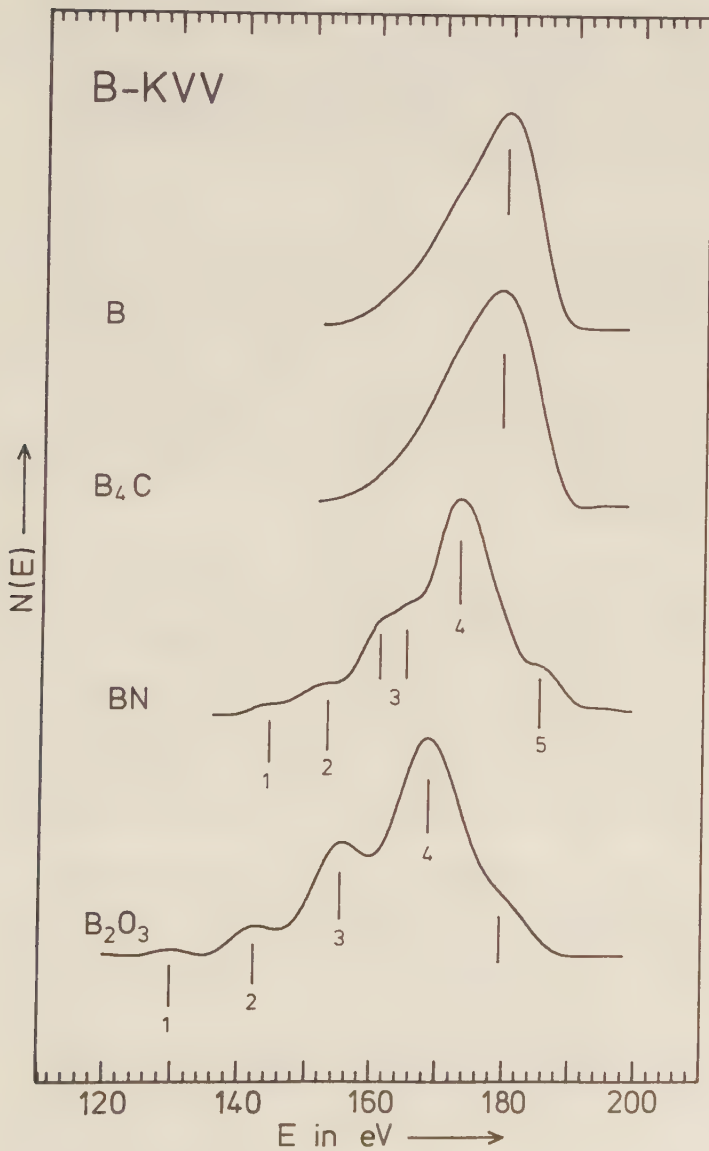


Abb. 13: Integrierte Bor KVV-Augerspektren

Die Röntgenemission aus den Valenzbändern zeigt ebenfalls Änderungen, die durch die Bindung bestimmt wird, wie in Abb. 14 an den Bor K-Emissionskurven für die in dieser Arbeit untersuchten Proben zu sehen ist. Die Spektren wurden der Literatur entnommen /F 55/. Vergleichbare Messungen anderer Autoren liegen für Bor /HWZ 69/, Bornitrid /F 71, FR 68, H 75, T 78a/ und Boroxid /F 71/ vor.

Mit Kenntnis der 1s-Bindungsenergien aus den XPS-Messungen erhält man für das dominante Maximum in der p-artigen lokalen Zustandsdichte Verschiebungen gegenüber dem Fermi-niveau von 3 eV für Bor, 2 eV für B C, bis zu 8,3 eV für BN und 11,5 eV für B_2O_3 . Auf der niederenergetischen Seite der BN- und B_2O_3 -Kurve erscheint ein zweiter Peak schwächerer Intensität mit einer Bindungsenergie von 19,6 eV bzw. 26,5 eV. Das Aufspalten des Valenzbandes in diese zwei Maxima hängt von der Bindungsenergie des L_1 -Niveaus der elektronegativeren Partner Stickstoff und Sauerstoff ab.

Nach der MO-Theorie erwartet man eine Mischung der Valenzelektronen des Bors mit den 2s- und 2p-Niveaus des Liganden X ($X = C, N, O$). Ihre Folge ist das Aufspalten des Molekülorbitals in zwei Beiträge. Die Anteile des intensitätsreichen Maximums setzen sich dabei in erster Linie aus den Borvalenzorbitalen und den X 2p-Elektronen zusammen. Das kleinere Maximum auf der linken Seite in Abb. 14 besteht hauptsächlich aus den 2s-Beiträgen des Liganden X, die auch dessen energetische Position bestimmen, und einem geringeren Anteil der Bor-Valenzelektronen.

Das L_1 -Niveau des Bindungspartners X kontrolliert die Energiedifferenz zwischen den beiden Maxima der Zustandsdichte. Dies wird mit Abb. 15 demonstriert. Da für die Lithiumverbindungen und das Be_3N_2 keine SXS-Messungen bekannt sind, wurde für die Nitride die Bor-Emissionskurve /F 71/ mit einer theoretischen Zustandsdichte für Li_3N /K 81/ verglichen (Abb. 15a). Für die Oxide sind Messungen an Beryllium /LB 64/ und Bor /F 71/ zusammengestellt (Abb. 15b). Die Spektren wurden so gegeneinander verschoben, daß die energetischen Lagen ihre Hauptmaxima zusammenfallen.

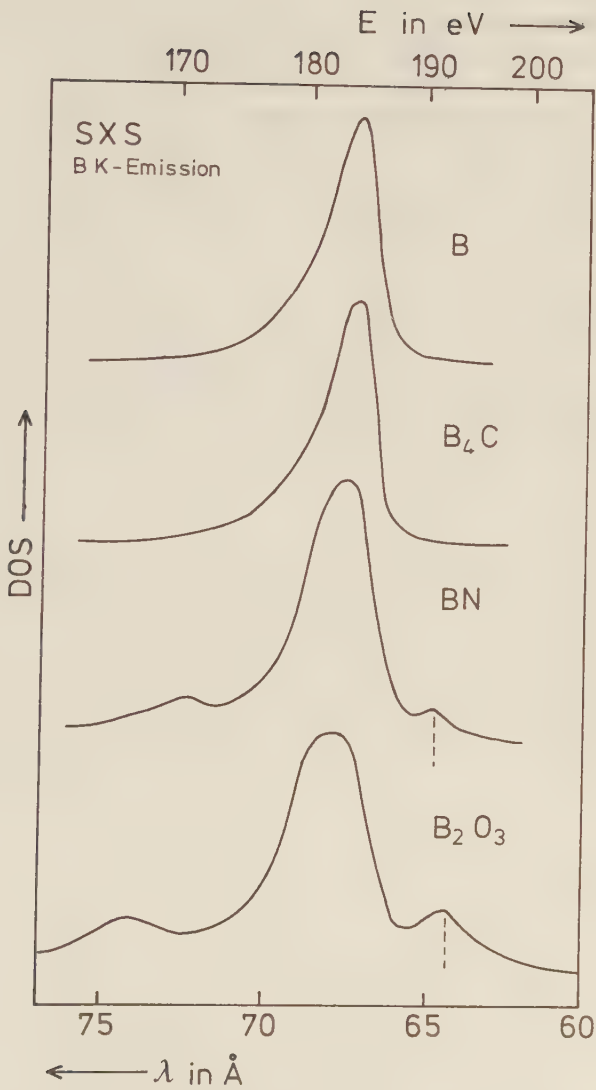


Abb. 14: Bor K-Emissionspektren von Bor, Borkarbid, -nitrid und -oxid /F 55/

Es ist ersichtlich, daß der niederenergetische Übergang bei einer charakteristischen Differenz von etwa $\Delta^N = 12$ eV für die Nitride und $\Delta^O = 15$ eV für die Oxide erscheint. Dieses Verhalten wird durch Ergebnisse an weiteren Oxiden und Nitriden bestätigt /F 70/ und auch für andere Verbindungen beobachtet. So ergeben sich für die Karbide $\Delta^C = 6$ eV und die Fluoride $\Delta^F = 20$ eV als Differenz in der Position der Maxima /A 73, U 79/. Für den speziellen Fall des Borkarbid in Abb. 14 bedeutet dies aber, daß das Aufspalten des Emissionsspektrums wegen der Halbwertsbreite des Valenzbandes von 9 eV nicht beobachtet werden kann.

Eine besondere Struktur wird bei Bornitrid und -oxid in Abb. 14 auf der rechten Seite des Hauptmaximums (markiert durch die gestrichelte Linie) bei höheren Emissionsenergien beobachtet. Sie liegt inmitten der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband und wird dem strahlenden Zerfall eines Rumpfelektronen, das am Ort des Boratoms lokalisiert ist, zugeordnet /FR 68/.

Der Begriff des Rumpfelektronen wird verwendet, da bei der Anregung zur Röntgenemission ein Elektron aus einem tiefliegenden Niveau in einen lokalisierten unbesetzten Zustand in der Bandlücke angehoben wird und deshalb an sein Rumpfloch gebunden bleibt. Solche Anregungszustände werden besonders bei Alkalihalogeniden beobachtet /P 75/. Dort führt die fehlende Abschirmung durch die Valenzelektronen, die hauptsächlich am Ort des Halogenidions liegen, zur Ausbildung solcher Rumpfelektronenniveaus am Alkaliion.

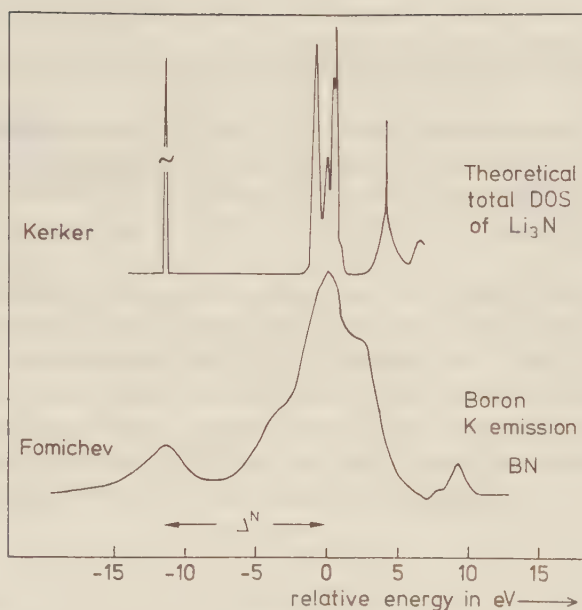


Abb. 15a: SXS-Messung für Bor in BN, theoretische Zustandsdichte für Li_3N

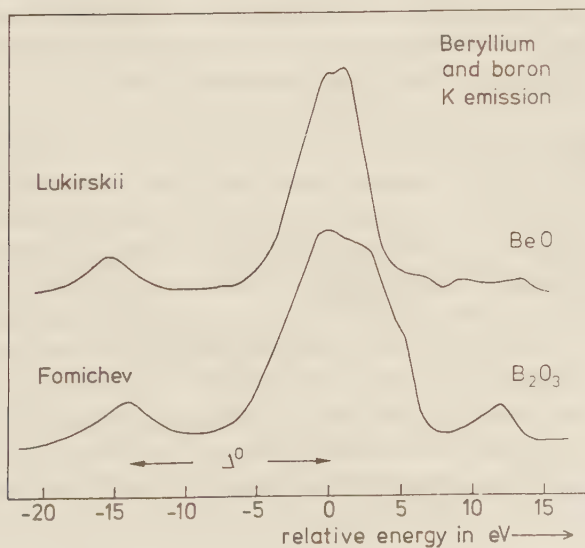


Abb. 15b: SXS-Messungen für Oxide des Berylliums und des Bors

5.4 ELEKTRONENVERLUSTSPEKTEN

Für die untersuchten vier Borproben sind die Elektronenverlustspektren in Abb. 16 zu sehen. Die erste Ableitung dS/dE der Elektronenverteilung ist in diesem Bild aufgetragen über der Verlustenergie ΔE , die auf den Primärelektronenpeak bei der Energie $E_0 = 950$ eV bezogen ist ($\Delta E = E_0 - E$).

Die niederenergetischen Verluste wurden um den Faktor 2 vergrößert. In diesem Bereich sind bei Bor und B_4C die Verluste durch Plasmonenanregung zu finden. Für das Volumenplasmon ergeben sich Mittelwerte von $\hbar\omega_p = 22,6$ eV für Bor und $\hbar\omega_p = 24$ eV für das Karbid. Für BN und B_2O_3 werden die Strukturen als Interbandanregungen aus dem Valenz- in das Leitungsband interpretiert. Dies wurde ausführlich von Rogers et al. /RKK 82/ für das Oxid und von Büchner /B 77b/ für das Nitrid diskutiert.

Auf die durch eine punktierte Linie markierten Übergänge sei besonders hingewiesen. Hier beträgt die Verlustenergie 9 eV für das Nitrid und 10,8 eV für das Oxid. Dieser Wert stimmt mit der Differenzenergie zwischen den Hauptmaxima des Valenzbandes und den Coreexzitonstrukturen in den vorgestellten SXS-Messungen der entsprechenden Proben gut überein, was darauf hindeutet, daß es ein solches exzitonisches Niveau auch schon in der Gegenwart eines Valenzloches existieren kann.

Im Energiebereich der Verluste durch die Anregung von Bor 1s-Elektronen, der um den Faktor 64 vergrößert wurde, erkennt man bei Bor und B_4C eine einzelne Struktur bei 190,3 eV bzw. 192,5 eV, die einer Anregung in das unbesetzte Leitungsband zugeordnet werden kann. Für die Proben BN und B_2O_3 spaltet dieser Übergang in eine Dublette auf (BN: 192,6 eV, 198,8 eV; B_2O_3 : 194,0 eV, 203,0 eV). Der gestrichelt markierte Peak kann dabei als Anregung eines Rumpfelektrons in das Coreexzitonenniveau interpretiert werden und ist somit in der Bandlücke Δ angesiedelt. Der höherenergetische Verlust, auf den eine durchgezogene Linie hinweist, kann dagegen durch den Übergang eines 1s-Elektrons in ein Maximum des Valenzbandes erfolgen. Absorptionsmessungen an BN und B_2O_3 stützen diese Betrachtungsweise /NB 71/.

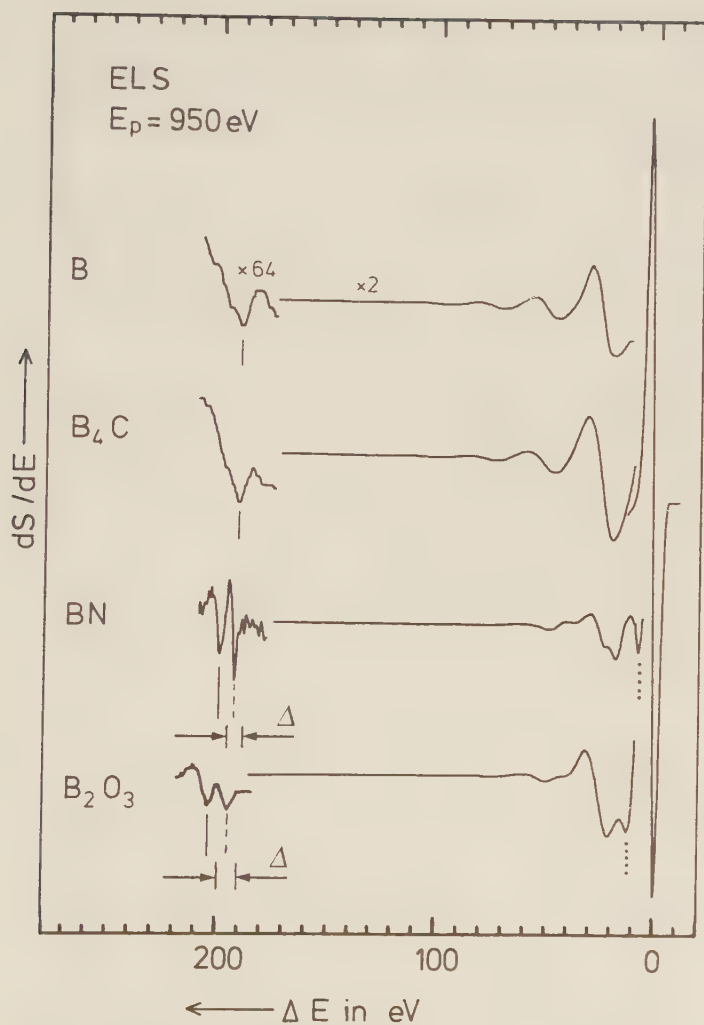


Abb. 16: Elektronenverlustspektren von Bor, Borkarbid, -nitrid und -oxid

Die relative Lage der Bandlücke und ihre Breite Δ sind in Abb. 16 mit eingezeichnet. Der Wert Δ beträgt 5,6 eV für BN und 7 eV für B_2O_3 /JH 80/. Wegen der geringen Breite der verbotenen Zone von 1,5 eV für Bor /RKK 82/ und 0,5 eV für B_4C /WG 80/ wurde diese nicht in das Bild miteingetragen.

Wie für die Element- und Karbidprobe des Bors wird das Verlustspektrum von Lithium und Beryllium im Bereich niederenergetischer Verluste durch Plasmonenanregungen bestimmt (Li: $\hbar\omega_p = 7,8$ eV; Be: $\hbar\omega_p = 18,9$ eV). Zusätzlich wird in der Lithiumkurve von Abb. 17 ein Übergang bei 4,6 eV beobachtet, dessen Ursprung noch unklar ist. Möglicherweise wird er von einem Interbandübergang verursacht. Absorptions- und Emissionsmessungen an der Lithium K-Kante liefern ca. 5 eV für eine solche Anregung. Der 13,8 eV Peak im Berylliumspektrum kann als Oberflächenplasmon interpretiert werden. In den Verbindungen sind dagegen wiederum die Interbandverluste dominant. Für das BeO konnten die Strukturen bis 50 eV als Übergänge zwischen den einzelnen Maxima des Valenz- und Leitungsbandes diskutiert werden /R 80/. Markiert mit einer punktierten Linie sind die möglichen Anregungen eines Valenzelektrons in einen scharfen Zustand an der Unterkante des Leitungsbandes (Li_3N : 5,5 eV; Be_3N_2 : 9,5 eV; BeO: 12,5 eV).

Ähnlich wie bei den Borproben verhält sich auch das Verlustspektrum in Abb. 17 im Bereich der Rumpfelektronenanregungen, die um den Faktor 32 verstärkt wurden. Lithium und Beryllium zeigen in der Elementumgebung eine Absorptionskante bei 55 eV bzw. 115,5 eV. Im Fall des Berylliums ist sie nicht klar erkennbar, da sie auf dem ebenfalls verstärkten Peak einer 6fachen Volumenplasmonenanregung sitzt. Die Verbindungen zeigen bei diesen Energien dagegen wiederum eine Peakdublette (Li_3N : 56 eV, 60,8 eV; Be_3N_2 : 115,0 eV, 119,7 eV; BeO: 119, 2 eV, 123,9 eV). Für das Berylliumoxid stimmen die Verlustenergien mit Werten aus Röntgenabsorptionsspektren von 118,8 eV und 123,8 eV gut überein /LB 64/. Der niederenergetischere Verlust (gestrichelte Markierung) entspricht hier jedoch einer Anregung in ein Maximum der Zustandsdichte, das im Leitungsband an dessen Unterkante liegt. Er ist also kein Übergang in ein Niveau, das wie beim Bornitrid und -oxid innerhalb der verbotenen Zone angesiedelt ist.

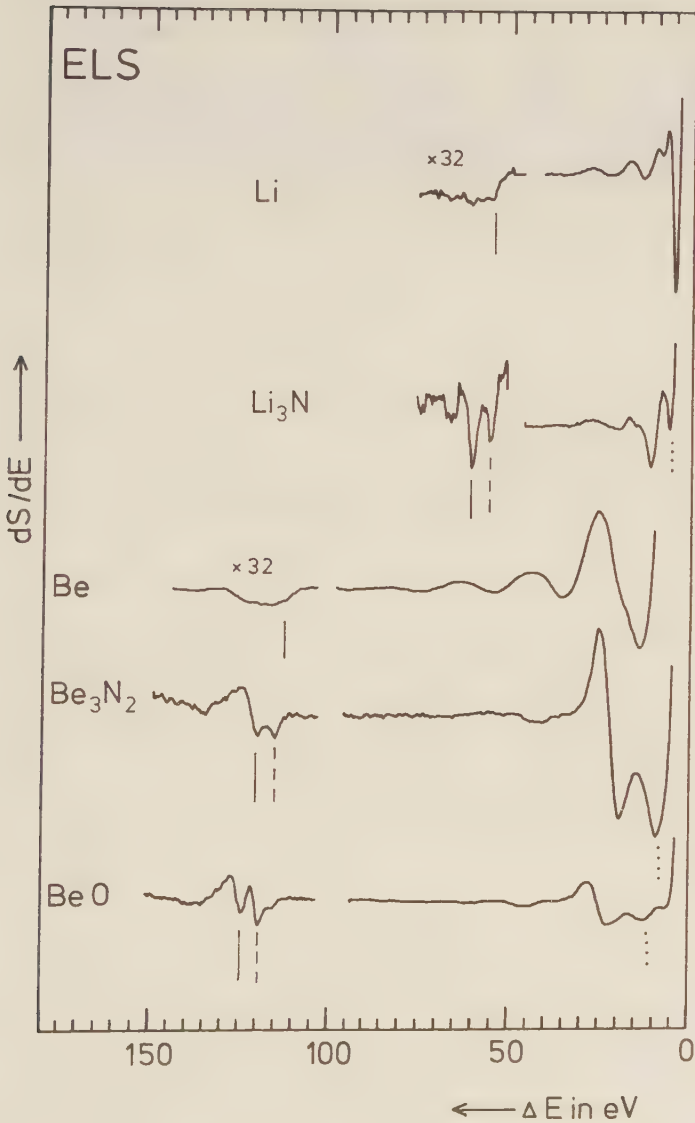


Abb. 17: Verlustspektren von Li, Li_3N sowie Be, Be_3N_2 und BeO

Aus den Rumpfelektronenverlusten der Nitride des Lithiums und Berylliums können wegen fehlender Vergleichsmöglichkeiten anderer Spektroskopiemethoden keine eindeutigen Aussagen über die relative Lage der unbesetzten Niveaus bezüglich der Unterkante des Leitungsbandes gemacht werden. Es kann daher nicht gesagt werden, ob es hier zur Ausbildung von Rumpfelektronen wie bei den Borverbindungen kommt.

6. DISKUSSION DER HAUPTSTRUKTUREN

Nach der Vorstellung der meisten wichtigen experimentellen Ergebnisse sollen in den folgenden Abschnitten die gemessenen Augerübergänge diskutiert, Modelle zu ihrer Interpretation vorgestellt und Aussagen über die Gültigkeit des Kreuzübergangskonzepts gemacht werden, wobei Gemeinsamkeiten in den Augerspektren der verschiedenen Proben herausgehoben werden.

6.1 BOR UND SEINE VERBINDUNGEN

Die Energien der Augerübergänge können für die untersuchten Proben nach Gleichung (1) in Abschnitt 2.1 geschrieben werden:

$$E_{\text{Auger}} = E(1s) - E(Y) - E(Z) - U_{\text{eff}}$$

Dabei ist $E(1s)$ die Bindungsenergie des K-Niveaus, auf dem das Loch des Anfangszustands lokalisiert ist. $E(Y)$ und $E(Z)$ sind die Energieniveaus der an der Augerrelaxation beteiligten Elektronen. U_{eff} ist die effektive Wechselwirkungsenergie des Zwei-Lochzustandes, die im allgemeinen unbekannt ist. Wenn diese Energie bei Übergängen aus den Valenzbändern klein gegen deren Breite ist, kann nach einem Modell von Lander /L 53/ die Augerlinie als Selbstfaltung $D(E) * D(E)$ der Valenzzustandsdichte $D(E)$ dargestellt werden.

Mit der Kenntnis der Breite der Valenzbänder aus den SXS-Messungen des Abschnitts 5.3 und im Vorgriff auf die noch folgende Abschätzung von U_{eff} sollen die Augerübergänge nach dem obigen Modell beschrieben werden. Für die Borverbindungen wurden die Röntgenemissionsmessungen der Abb. 14, die die p-artige lokale Zustandsdichte am Boratom widerspiegelt, herangezogen, um die Selbstfaltung in Abb. 18a zu erzeugen. Die oberhalb des Fermi-niveaus liegenden Rumpfelektronenzustände des BN und B_2O_3 der SXS-Kurven wurden dabei vernachlässigt, da Zerfallsprozesse unter zweifacher Beteiligung dieser Niveaus unmöglich sind.



Abb. 18a: Selbstfaltung der p-artigen Borzustandsdichte

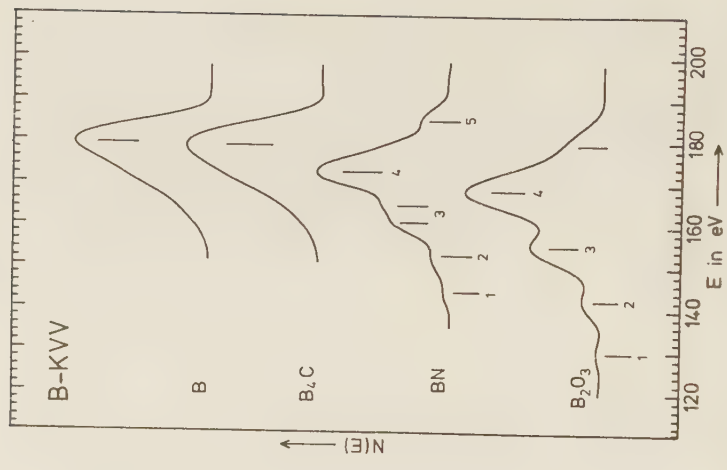


Abb. 18b: Integrierte KVV-Augerspektren der Borproben

Den Kurven der Abb. 18a wurden die integrierten, überarbeiteten Auger-spektren in Abb. 18b gegenübergestellt. Ihr Vergleich zeigt, daß die Selbstfaltung gewisse Tendenzen der Experimente wiedergibt. Für B und B_4C erhält man einen Peak, BN und B_2O_3 besitzen drei Übergänge, die im Bild mit 2, 3 und 4 bezeichnet sind und mit den entsprechenden Übergängen der KVV-Augerkurven korreliert sind.

Dies wird durch die Auflistung der Energien in Tabelle 3 nochmals dokumentiert. In der ersten Spalte sind die Energien der Minima der ersten Ableitung dN/dE aus Abb. 11 für jede der Borproben angegeben. Daneben befinden sich in der Spalte $N(E)$ die Energien der Maxima der einzelnen Peaks des integrierten Spektrums. Diese Werte wurden durch Anpassung von Gauß-Kurven an die Experimente bestimmt, trotz der Schwierigkeit, daß die Linien der Übergänge keine Gaußsche Glockenform besitzen (siehe z.B. Bor und B_4C in Abb. 18b). Wie der Vergleich der Spalte dN/dE mit $N(E)$ zeigt, liegen die Minima der ersten Ableitung der Spektren normalerweise bei höheren Energien als das dazugehörige Maximum. Eine Ausnahme ist in der Tabelle für BN der Peak bei $dN/dE = 165,3$ eV. Dort bewirkt der starke Überlapp einzelner Linien, daß das Maximum bei 166,1 eV sitzt. In der Spalte Modell befinden sich die Energiewerte, die aus Gleichung (1) unter Vernachlässigung von U_{eff} bestimmt wurden und damit die Position der entsprechenden Übergänge in den $D(E) * D(E)$ - Kurven wiedergeben.

Ein Vergleich mit den Experimenten liefert eine Abschätzung für die effektive Wechselwirkungsenergie des Zweiloch-Endzustandes. Die Werte von U_{eff} liegen zwischen 0,5 eV und 3 eV. Solche nur kleinen Korrekturen der Energie erwartet man, da die Verbindungen breite Valenzbänder besitzen. Dies deutet auf eine hohe Delokalisierung und somit minimales U_{eff} hin.

In der letzten Spalte der Tabelle 3 sind die Peaks nach ihrem Zerfallskanal bezeichnet. Die Maxima 2, 3 und 4 des BN und B_2O_3 entsprechen dabei jeweils den $KL_1^x L_1^x$ -, $KL_1^x V$ - und KVV-Übergängen.

Die Verwendung der Bezeichnung L_1^x zur Beschreibung der Augerzerfälle darf hier nicht so verstanden werden, daß Kreuzübergänge im engen Sinn des Wortes vorliegen. Denn der hohe Grad der Delokalisierung läßt eine Beteiligung der Elektronen des Bindungspartners X dergestalt, daß die Löcher an ihm konzentriert bleiben, nicht zu. Vielmehr soll die Bezeichnung L_1^x andeuten, daß das entsprechende am Zerfall beteiligte Niveau in seiner energetischen Position hauptsächlich durch das 2s-Orbital des Bor-Liganden bestimmt und besetzt wird. Es wird somit durch diese Nomenklatur keine Aussage über den Ort der Löcher im Endzustand gemacht. Der Prozeß kann allerdings insofern als interatomar bezeichnet werden, als die beteiligten Elektronen über mehrere Atome verschmiert sind und damit auch die unbesetzten Zustände, die sie nach der Rekombination zurücklassen.

Probe	dN(E)/dE	N(E)	Modell	Peak
B	184.8	179.5	181	KVV
B ₄ C	184.3	178.7	182	KVV
BN	145.0	144.6		1
	153.0	152.6	151.8	2 $K^B L_1^N L_1^N$
	162.7	160.6	163.1	3 $K^B L_1^N V$
	165.3	166.1		
	176.8	173.0	174.4	4 $K^B V V$
	188.5	185.0		5
B ₂ O ₃	132.0	130.0		1
	144.0	142.2	140	2 $K^B L_1^O L_1^O$
	156.0	155.0	155	3 $K^B L_1^O V$
	173.2	168.3	170	4 $K^B V V$
	184.0	179.0		

Tabelle 3: Vergleich der Augerenergien in eV der untersuchten Borproben:

dN(E)/dE: Energie der negativen Spitze der ersten Ableitung

N(E): Maximum der integrierten Augerspektren

Modell: Übergänge aus dem Selbstfaltungsmodell

Schematisch kann man die Augerübergänge des Bors im Vergleich zu seinen Verbindungen Karbid, Nitrid und Oxid wie in Abb. 19 aufgezeichnet deuten. Beim Zerfall im Elementfestkörper ist nur ein Band beteiligt, das zu einer einzigen breiten Augerlinie führt. In den Verbindungen mit den Liganden X gibt es ein zweites, durch das L_1^X -Niveau bestimmtes Band, das zum Auftreten dreier Zerfallskanäle führt. Die Aufspaltungsenergie Δ^X zwischen den Schwerpunkten der Bänder bestimmt die energetischen Abstände der Augerübergänge. Im Fall der B_4C -Probe ist dieser Abstand so gering, daß das L_1^X -Niveau in das breite Valenzband eintaucht und daher nur eine breite Linie beobachtet werden kann. Siliziumkarbid ist ein Beispiel, in dem diese Peaks aufgelöst beobachtet wurden /S 79/.

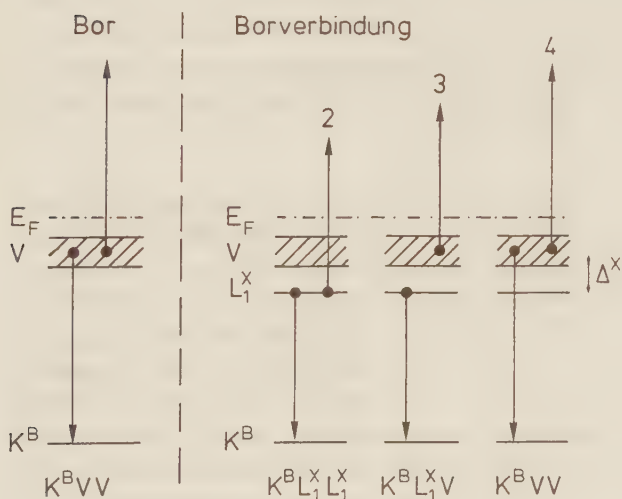


Abb. 19: Schematisches Modell zum Vergleich der Augerzerfälle an Bor im Element und in den Verbindungen

6.2 AUGERÜBERGÄNGE IN DEN NITRIDEN UND OXIDEN DER

LEICHTEN ELEMENTE

Der Vergleich der Borspektren mit der Selbstfaltung der p-artigen Zustandsdichte hat ergeben, daß die Hauptstruktur des Bor KVV-Übergangs durch das L_1^x -Niveau des Bindungspartners X bestimmt wird. Die Zusammenstellung der SXS-Daten in Abb. 15 zeigte, daß dieses L_1^x -Niveau zu einer für die Verbindung mit Stickstoff und Sauerstoff typischen Differenz Δ^x zwischen den Maxima des Valenzbandes Anlaß gibt. Man erwartet daher, daß auch die KVV-Spektren der Nitride sowie der Oxide gewisse Ähnlichkeiten untereinander besitzen. Dies soll durch Abb. 20 demonstriert werden. Dort sind für die Nitride (Abb. 20a) und die Oxide (Abb. 20b) die differenzierten Augerspektren der leichten Elemente Lithium, Beryllium und Bor übereinander aufgetragen. Die vertikalen Linien sollen als optische Hilfe dienen, um die praktisch etwa gleichen Energiedifferenzen zwischen den Übergängen in den Stickstoff- bzw. Sauerstoffverbindungen hervorzuheben. Bemerkenswert ist, daß die einzelnen Peaks für alle Verbindungen um den nur geringen Betrag von 1 bis 2 eV um diese Geraden streuen.

Zum direkten Vergleich der verschiedenen Proben wurden die Energiedifferenzen der einzelnen Augerzerfälle zum intensitätsreichsten Hauptübergang gebildet. Sie sind in Abb. 21 in Einheiten des für die jeweilige Verbindung typischen Δ^x -Wertes eingezeichnet. Die gestrichelten Linien geben in diesem Bild die Lage der theoretischen KVV, KL_1^x v und $KL_1^x L_1^x$ Zerfallskanäle wieder, die durch den Bindungspartner geöffnet werden. Die bei $\Delta E/\Delta^x = 0$ eingezeichneten Peaks entsprechen jeweils dem intensitätsreichsten Übergang, während die darunter liegenden, in den gemessenen Augerspektren den Strukturen auf deren Niederenergieseite zuzuordnen sind. Neben den Nitriden und Oxiden wurden Ergebnisse anderer Autoren für die Fluoride des Lithiums /LG 73/ und des Berylliums /T 78b/ mit eingetragen. Die bei $\Delta E/\Delta^x$ Werten von 2 für Li_2O und von 1 für LiF eingezeichneten Übergänge liegen bei so niedrigen absoluten kinetischen Energien, daß unterhalb von ihnen keine weiteren Peaks mehr auftreten können. Bei Berylliumfluorid ließ der sehr steile Untergrund des veröffentlichten Spektrums keinen weiteren Übergang erkennen.

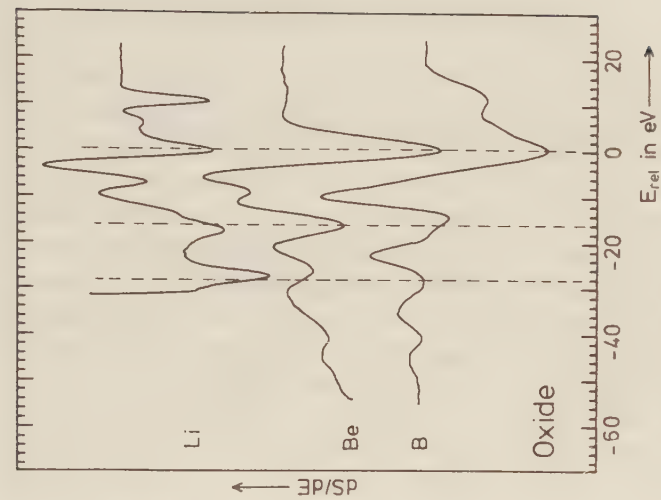


Abb. 20a: Vergleich der Augerübergänge von Lithium, Beryllium und Bor im Oxid

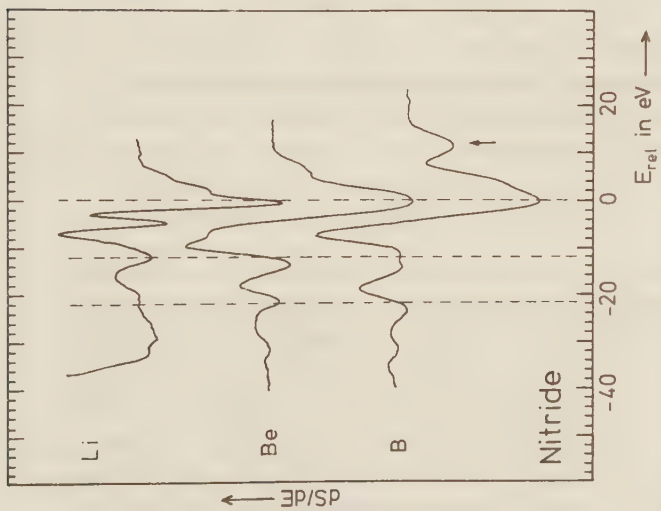


Abb. 20a: Vergleich der Augerübergänge von Lithium Beryllium und Bor im Nitrid

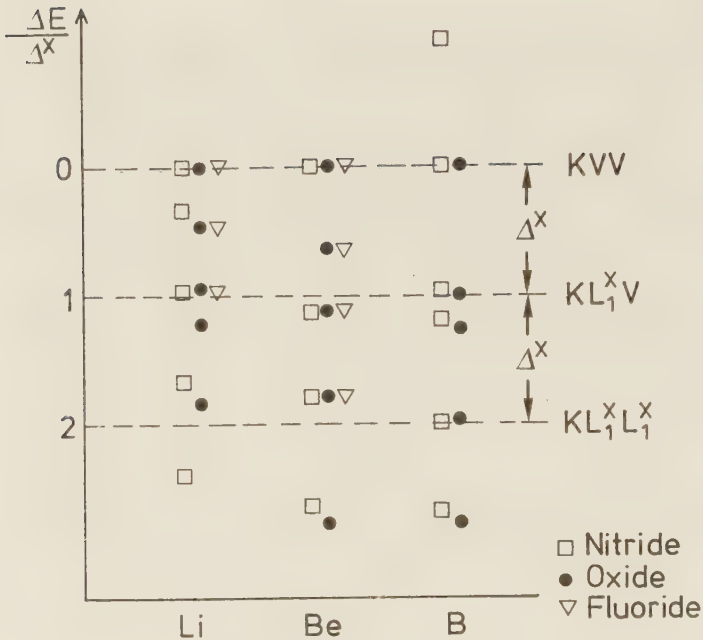


Abb. 21: Energiedifferenzen aller Augerlinien vom Hauptübergang in den Verbindungen Nitrid, Oxid und Fluorid in Einheiten von Δ^x . Die gestrichelten Linien zeigen die Differenz der KVV-, KL_1^xV - und $KL_1^xL_1^x$ -Übergängen.

Die Diskussion dieses Bildes zeigt, daß im Experiment in unmittelbarer Nähe der eingezeichneten theoretischen Augerzerfälle Übergänge gefunden werden, die den Peaks in direkter Nachbarschaft der Hilfslinien in Abb. 20a und b entsprechen. Dies stützt die Behauptung, daß für die leichten Elemente die Multipllett-Aufspaltung der Valenzband-Augerprozesse in den betrachteten Proben hauptsächlich durch das L_1^x Niveau des Bindungspartners kontrolliert wird. Gleichzeitig ist dies ein Hinweis für die Brauchbarkeit der Augerelektronenspektroskopie als Sonde zur Untersuchung der lokalen chemischen Umgebung eines angeregten Atoms.

6.3 ABWEICHUNGEN VOM SELBSTFALTUNGSMODELL

Die bisherige Diskussion hat bei der Interpretation der KVV-Augerspektren einige Beobachtungen ungeklärt gelassen. So zeigt die Abb. 21, daß bei allen Verbindungen eine Anzahl von Übergängen von der entwickelten Modellvorstellung abweicht. So taucht unterhalb der $KL_1^x L_1^x$ -Linie ein weiterer Zerfallskanal auf. Zudem wird deutlich, daß bei den Lithium- und Berylliumproben zwischen der KVV- und $KL_1^x V$ -Linie ebenfalls Übergänge angesiedelt sind. Im speziellen Fall des Bornitrids erkennt man außerdem, daß oberhalb des intensitätsreichsten Hauptpeaks ein weiterer Zerfallskanal liegt, der in Abb. 20a durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Die anderen höherenergetischen Strukturen in den gemessenen Spektren der Abb. 20 entsprechen allerdings Übergängen, die durch Reste an nicht oxidierten bzw. nitrierten Atomen in Elementumgebung verursacht werden.

Das weitere Ziel wird es daher sein, Erklärungen für die noch nicht beschriebenen Zusatzpeaks zu finden. Davor soll jedoch noch eine weitere Abweichung von dem bisherigen Selbstfaltungsmodell angesprochen werden.

Im Vergleich der gemessenen mit der selbstgefalteten Linienform des reinen Bors und B_4C in Abb. 18 fällt auf, daß die experimentellen Kurven eine größere Linienbreite besitzen. Für den Augerübergang des reinen Lithiums konnte gezeigt werden, daß dessen Linienform sehr gut durch die Faltung der p-artigen Zustandsdichte aus SXS-Messungen wiedergegeben wird /MH 77/.

Für das Beryllium kann die Form des Augerpeaks durch eine solche Darstellung nicht mehr zufriedenstellend beschrieben werden. Ursache hierfür ist der fehlende Beitrag der s-Elektronen zum Übergang. Seine Mitnahme führt bei der Faltung neben dem p^*p - zu s^*p und s^*s -Anteilen. Deren Summe ergibt jedoch, wenn von der bekannten Valenzelektronenkonfiguration des Grundzustands von $s^{0,68} p^{1,32}$ ausgegangen wird, noch keine gute Anpassung an die experimentelle Kurve. Erst die Einführung einer

reinen s-artigen Abschirmung des Beryllium-Rumpfloches, die zu einer Elektronenkonfiguration des Anfangszustands von $s^{1,68} p^{1,32}$ am Ort des relaxierenden Atoms führt, liefert eine bessere Übereinstimmung zwischen synthetischer und experimenteller Kurve /JMZ 80/.

Da die s-Beträge zu den KVV-Übergängen der Elemente in der zweiten Periode mit wachsender Kernladungszahl Z zunehmen /MH 77, MZ 78, J 78/, könnten solche s-Elektroneneffekte im Anfangszustand eine bessere Beschreibung der Bor und B_4C -Linienform ermöglichen. Leider haben bisher die komplexen Gitterstrukturen von Bor und Borkarbid eine befriedigende Bandstrukturechnung verhindert /P 81, Y 57, WG 80/, so daß die s-Anteile ihrer Zustandsdichte nicht zugänglich sind und in dieser Arbeit nicht mit berücksichtigt werden konnten.

7. ZUSATZPEAKS

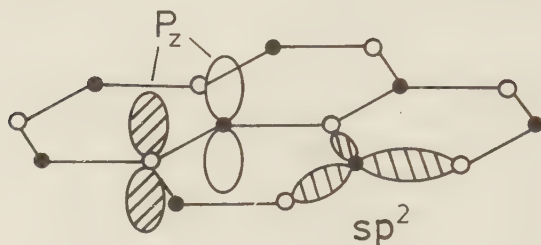
7.1 DER HOCHENERGETISCHE ÜBERGANG

In Abb. 18b ist zu erkennen, daß auf der höherenergetischen Seite im KVV-Multiplett des Bornitrid bei 185 eV (Übergang 5) weit über der Energie des Boraugerpeaks in der Elementumgebung ein Übergang liegt. Die Strukturen 2, 3 und 4 konnten befriedigend durch die Selbstfaltung der Zustandsdichte der Bindungsniveaus beschrieben werden. Dabei erhalten die Augerelektronen, die unter zweifacher Beteiligung des oberen Valenzbandes emittiert werden, die größte kinetische Energie. Es muß deshalb ein anderer Zerfallskanal zur Emission von Elektronen noch höherer Energie als die der üblichen Valenzübergänge zur Deutung des Peak 5 gefunden werden.

Hinweise auf ein Niveau, das oberhalb des Valenzbandes liegt, liefern die SXS-Messungen der Abb. 14. Dort ist ein gestrichelt markiertes Maximum in den BN- und B_2O_3 -Kurven eingezeichnet, das in der Bandlücke 0,7 bzw. 0,1 eV oberhalb des Fermi-niveaus angesiedelt ist und dem Zerfall eines Coreexzitonenniveaus zugeordnet wurde. Dieser Zustand muß p-Symmetrie besitzen, da er sonst nicht strahlend rekombinieren kann. Aus besser aufgelösten Röntgenemissionsspektren wurde seine Halbwertsbreite zu nur wenigen Zehntel eV bestimmt /H 75/. Diese Schärfe des Niveaus deutet auf eine starke Lokalisierung am Boratom hin. Röntgenabsorptionsmessungen liefern ebenso Hinweise auf dieses Rumpfexzitonenniveau /FR 68/ wie Elektronenausbeutespektren /BKZ 80/. Winkelaufgelöste Untersuchungen dieses Zustandes lassen erkennen, daß er π -Charakter besitzt /DBBO 81, H 75, LS 78/.

In Abb. 22 ist die Kristallstruktur von hexagonalen BN zu sehen, die isoster zum Graphit ist (B-N-Abstand: 1,45 Å, Schichtebenenabstand: 3,94 Å, Bindungswinkel: $\angle NBN = \angle BNB = 120^\circ$). Die Bor- und Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert und bilden in der Schichtebene σ -Bindungen.

Hexagonales Bornitrid



- Bor
- Stickstoff

Abb. 22: Hexagonales Bornitrid

Senkrecht zur Ringebene stehen π -Orbitale, über die aber nicht wie im Graphit gleichmäßig bewegliche Elektronen verteilt sind. Diese sind hier wegen der Ungleichartigkeit der Gitterpartner bevorzugt am Stickstoff fixiert, während das am Bor lokalisierte π -Orbital unbesetzt ist /HW 70/. Daher zeigen auch Rumpfelektronenanregungen und Emissionsmessungen, daß dieses am Bor lokalisierte Niveau oberhalb des Fermi-niveaus liegt. SXS-Kurven des Stickstoffs lassen dagegen den besetzten π -Anteil an der Oberkante des Valenzbandes erkennen /T 78a/.

Bei der in dieser Arbeit angewandten Anregung des Augereffekts durch Elektronenstoß wird dieses Niveau am Bor, wie die vorgestellten ELS-Kurven in Abb. 16 gezeigt haben, bevölkert. Die strahlende Rekombination dieses Zustands wird durch die SXS-Messung des Abschnitts 5.3 dokumentiert. Als Konkurrenzprozeß kann Peak 5 des BN-Spektrums in Abb. 18b als der strahlungslose Zerfall dieses Exzitons unter der Anwendung eines Valenzelektrons interpretiert werden.

Barth et al. haben, wobei sie ausschließlich das Rumpfxiziton mit Synchrotronstrahlung anregen, das Verhältnis der direkten, strahlungslosen Rekombination zum normalen KVV-Übergang mit 1:2 bestimmt /BKZ 80/. Die Anpassung der hier vorgestellten Messung durch Gaußkurven erbrachte ein Verhältnis von 1:11. Der Unterschied spiegelt die Tatsache wider, daß bei der Rumpfxionisation durch Primärelektronenbeschuß hauptsächlich andere unbesetzte Zustände als das Coreexzitonenniveau bevölkert werden. Grob abgeschätzt werden nur durch etwa 10% der Rumpfanregungen ein solcher exzitonischer Zustand erzeugt.

Bei der direkten Rekombination eines Elektrons aus dem Rumpfxizitonenzustand in das K-Loch wird die Energie einem Valenzbandelektron übertragen, das dann wie in Abb. 23 gezeigt, emittiert werden kann. Dies führt zu einer höheren Energie als der normale KVV-Übergang. Für das Bornitrid errechnet sich die Energie für diesen direkten Prozeß zu 184 eV, was in guter Übereinstimmung mit den gemessenen 185 eV des Übergangs 5 (Abb. 18b) steht. Es ist nicht erkennbar, ob ein solcher Zerfall auch beim Boroxid stattfindet, da er mit dem Augerzerfall des reinen Bors überlappt.

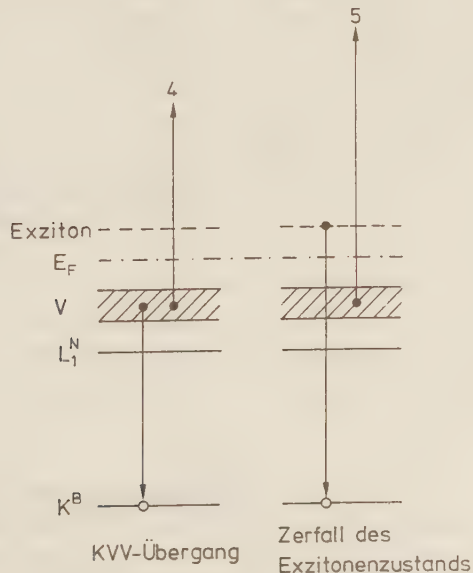


Abb. 23: Strahlungsloser Zerfall eines Rumpfxizitons im Vergleich zum normalen KVV-Augerübergang

7.2 DIE NIEDERENERGETISCHEN ÜBERGÄNGE

Nachdem für BN und B_2O_3 die Übergänge 2, 3 und 4 der Abb. 18b durch die Selbstfaltung der Zustandsdichte und Peak 5 als die strahlungslose Rekombination eines Rumpfexzitonenniveaus diskutiert wurden, steht eine Interpretation des verbleibenden niederenergetischen Augerkanals 1 noch aus. Solche unter dem $KL_1^x L_1^x$ -Zerfall liegende Strukturen scheinen jedoch keine Besonderheit der Borverbindungen zu sein. In Abb. 20 findet man für die Nitride des Lithiums und Berylliums als auch für die BeO-Probe Augerübergänge unterhalb der hypothetischen $KL_1^x L_1^x$ -Linie.

Die Röntgenemissionsspektren haben in den speziellen Fällen des BN und B_2O_3 auf ein Rumpfexzitonenzustand in der Bandlücke oberhalb des Fermi-niveaus hingewiesen. Dieses Niveau wird auch in der Gegenwart eines einzelnen Valenzloches beobachtet, wie die in Abschnitt 5.4 besprochenen ELS-Kurven im Bereich der Interbandübergänge gezeigt haben. Dort deutet ein Peak bei 9 eV für BN und 10,8 eV für B_2O_3 auf die Anregung eines Valenzelektrons in diesen Zustand hin.

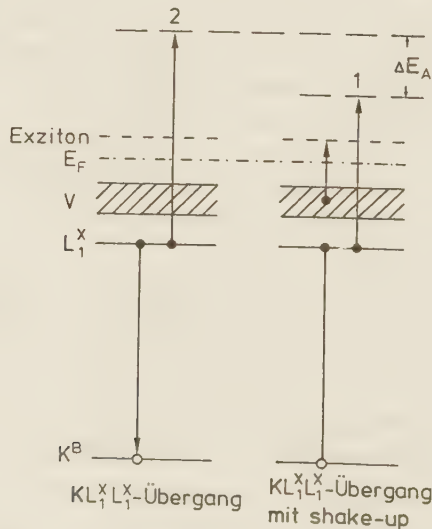


Abb. 24: $KL_1^x L_1^x$ -Augerübergang und "shake-up"-Prozeß

Mit der Existenz dieses Exzitonenniveaus ist es möglich, die niederenergetische Struktur 1 im BN- und B_2O_3 -Augermultiplett von Abb. 18b als doppelten Augerübergang zu interpretieren /H 79/. Der normale $KL_1^x L_1^x$ -Übergang in Abb. 24 kann durch einen "shake-up" eines Elektrons aus dem Valenzband in den exzitonischen Zustand begleitet werden. In diesem Bild sollten die Unterschiede in der Energie der beiden Übergänge gleich der Differenz der Bindungsenergien zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Exzitonenniveau sein. Die Übergangsenergien unterscheiden sich um 8 eV für BN und 12,5 eV für B_2O_3 , während die beiden Zustände 9 eV bzw. 11,6 eV auseinander liegen. Wenn man bedenkt, daß Relaxationseffekte in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt wurden, stimmen die Energien recht gut überein.

Der Grund weshalb dieser shake-up an den $KL_1 L_1$ -Zerfall gekoppelt ist, mag in der Entvölkerung des L_1 -Niveaus und der damit fehlenden Abschirmung der äußeren Valenzelektronen zu sehen sein. Diese werden auf die massive Störung reagieren. Wie in der Photoelektronenspektroskopie wären dabei zwei Grenzfälle denkbar /C 75/. Bei einer sehr schnellen Emission kann es den verbleibenden Valenzelektronen unmöglich sein, sofort auf diese extreme Änderung des Potentials zu reagieren, wobei sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in ein unbesetztes Orbital angeregt werden können (sudden approximation). Bei einem adiabatisch ablaufenden Prozeß dagegen werden sich die Elektronen, die nicht an der Emission beteiligt sind, kontinuierlich an die Potentialverteilung anpassen, was eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Konfigurationen nach sich ziehen könnte.

An Edelgasen werden mit dem Augerzerfall verknüpfte "shake-up"-Prozesse beobachtet /CK 65, MSS 72/. So werden im Krypton ca 36% der $M_{4,5} N_1 N_1$ -Übergänge von Anregungen dieses Typs begleitet. Für BN findet man 23% und 15% für B_2O_3 , was bezogen auf die Gesamtaugerausbeute nur 1,8 bzw. 1,1% sind.

Welche Bedeutung solche Prozesse beim Augerübergang im Festkörper besitzen, ist noch nicht geklärt. Dies liegt daran, daß nach dem augenblicklichen Kenntnisstand in der Theorie des Augerzerfalls schon die Berechnungen der Übergangsraten von normalen Prozessen sehr schwierig

und dadurch zwangsläufig zu einfach für das komplizierte Problem sind. Dies gilt besonders für den Fall der Rumpf-Valenz-Valenz Übergänge, da Valenzbänder oft aus Elektronen verschiedener Symmetrie und Hauptquantenzahl bestehen und damit eine theoretische Behandlung erschweren /F 81, L 82/. Bisher veröffentlichte Rechnungen, die Satellitstrukturen berücksichtigt haben, beziehen sich daher auch nur auf "shake"-Prozesse des Anfangszustands /DHR 81/. Denn eine Rumpfionisation kann ebenfalls von einer Anhebung eines Valenzbandelektrons begleitet sein. Ein so zusätzlich erzeugtes Loch in den Bindungsniveaus kann, wenn es am Emittieratom lokalisiert bleibt, Verschiebungen der Augerenergien bewirken. Diese sind dann aber an allen Übergängen zu beobachten.

Bei den Nitriden und Oxiden des Lithiums und Berylliums werden ebenfalls relativ scharfe Strukturen in den unbesetzten Zuständen am Ort des Metalls beobachtet. Hier liegen sie jedoch an der Unterkante des Leitungsbandes. Denkbar wäre auch hier als Erklärung für den niederenergetischen Peak des KVV-Spektrums ein doppelter Augerprozeß mit einer Anhebung eines Valenzelektrons in dieses unbesetzte Niveau. Die Differenz ΔE_A zwischen dem $KL_1^x L_1^x$ -Zerfall und dem niederenergetischen Übergang ist in der Tabelle 4 mit dem entsprechenden Interbandverlust ΔE_L aus den ELS-Kurven verglichen.

Tabelle 4: Vergleich des energetischen Abstands ΔE_A der beiden niederenergetischen Augerübergänge in verschiedenen Proben mit entsprechenden Interbandverlusten ΔE_L , Energiedifferenz ΔE_V zwischen Valenzbandmaximum und dem ersten unbesetzten Niveau und Bandlücke ΔE_G (alle Werte in eV)

	Li_3N	Be_3N_2	BeO	BN	B_2O_3
ΔE_A	8,9	10,2	14,7	8	12
ΔE_L	5,5	9,5	12,5	9	10,8
ΔE_V			13,8	9	11,6
ΔE_G	2,2		7,8	5,6	7

Soweit Röntgenemissions und -absorptionsspektren an den Metallen der Verbindungen vorliegen, sind die Differenzen ΔE_V des Valenzbandmaximums zum ersten scharfen unbesetzten Niveau eingetragen. Die Bandlücken ΔE_G der Verbindungen wurden soweit bekannt ebenfalls angegeben.

Der Vergleich dieser Werte zeigt, daß aus energetischen Gründen "shake-up" Prozesse möglich sind. Auffallend ist jedoch, daß für die äußerst ionischen Proben Li_3N und BeO die Energiedifferenzen ΔE_A und ΔE_L stärker voneinander abweichen als bei den anderen Verbindungen der Tabelle. Dieser größere Unterschied läßt sich wohl nicht mehr über Relaxationen erklären. Denn für die teilweise noch ionischeren Alkalihalogenide wurden, wenn ein Rumpfniveau bei der Bevölkering eines solchen unbesetzten Zustandes beteiligt ist, Energiedifferenzen zwischen der Anregung und dem Zerfall von nur ≤ 1 eV gemessen [B 82/].

7.3 LOKALISIERUNG

Eine andere mögliche Interpretation für solche niederenergetischen Übergänge können unterschiedliche Grade der Lokalisierung der Löcher im Endzustand sein. Die effektive Loch-Loch-Wechselwirkungsenergie U_{eff} wird groß sein, wenn die beiden Löcher am selben Atom sitzen, und klein, wenn sie über verschiedene verteilt sind. Deshalb führen nach Gleichung (1) die beiden Endzustände unterschiedlicher Lokalisierung zu verschiedenen Augerenergien. In diesem Modell würde man den niederenergetischen Augerzerfall einem Endzustand höherer Lokalisierung zuschreiben. Die in Abb. 21 zwischen der KVV- und KVL_1^x -Linie angesiedelten Übergänge könnten ebenfalls einer teilweisen Lokalisierung, die mit dem KVV-Prozeß verbunden ist, zugeordnet werden. Eine solche Interpretation wurde von Madden et al. /MH 77/ für Li_2O in Anlehnung an LiF-Daten /GM 70/ vorgeschlagen.

Diese Effekte der Lokalisierung wurden vom Ramaker diskutiert /R 82/ und konnten an Tetrahaliden und -hydriden des Kohlenstoffs und Siliziums in der Gasphase nachgewiesen werden /RH 83/.

In stark ionischen Verbindungen findet Ladungstransfer vom elektropositiven Element, das dadurch an Elektronen verarmt, zum elektronegativen Partner statt. Bei einem Augerprozeß an diesem Atom werden dort auch die Löcher lokalisiert bleiben, da keine weitere Ladung vom Bindungsnachbarn abgezogen werden kann. Beim Zerfall am elektropositiven Element werden Ladungen vom Nachbaratom zur Auffüllung der Löcher herangezogen. Betrifft diese Ladungsumverteilung gleichmäßig alle umliegenden Bindungspartner, so wird dies den delokalisierten Endzustand darstellen, der als Selbstfaltung der Zustandsdichte beschreibbar ist. Werden jedoch die Elektronen von nur einem Bindungsnachbarn zur Verfügung gestellt, bleiben die Löcher am diesem lokalisiert. Es stellt sich somit eine Endzustandskonfiguration ein, die der des Augerzerfalls am elektronegativen Element der Verbindung ähnelt, wodurch dieser wohl als Modellbeispiel für lokalisierte Endzustände im Augermultiplett des elektropositiven Atoms dienen kann.

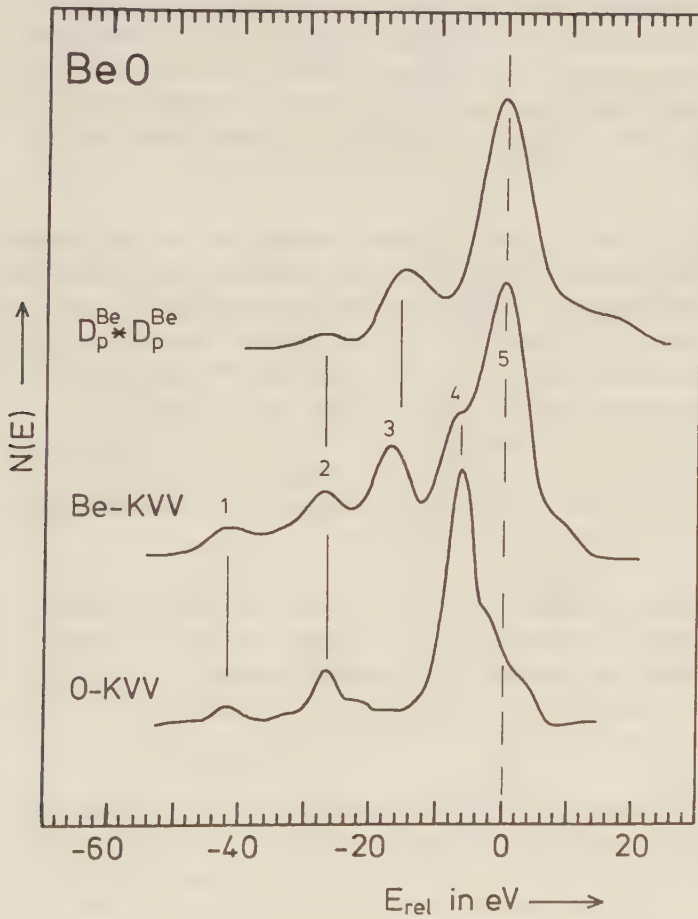


Abb. 25: Vergleich der Selbstfaltung $D_p^{Be} * D_p^{Be}$ und des O-KVV-Übergangs mit dem Be-KVV-Multiplett im BeO

Für Berylliumoxid - einer stark ionischen Verbindung - sind deshalb der KVV-Übergang des Metalls mit der Selbstfaltung $D_p^{Be*} D_p^{Be}$ und der Sauerstoffaugerlinie in Abb. 25 verglichen. Die aus der p-artigen Zustandsdichte synthetisierte Kurve wurde so verschoben, daß ihr Hauptmaximum mit dem des Berylliummultipletts zusammenfällt. Die Peaks 2, 3 und 5 der Berylliumkurve lassen sich in Einklang mit Abschnitt 6.2 dem $KL_1^0 L_1^0$, $KL_1^0 V$ - und KVV-Übergang zuordnen mit delokalisierten Löchern als Endzustand.

Das O-KVV-Spektrum wurde mit seinem Hauptmaximum auf den Energiewert des als lokalisiert vermuteten Peak 4 der Berylliumkurve verschoben. Die Übergänge 1 und 2 koinzidieren jeweils mit einer Linie des Sauerstoffmultipletts. Demnach würde man die Augerübergänge 1, 2 und 4 der Berylliumkurve als $KL_1^0 L_1^0$ -, $KL_1^0 V$ - und KVV-Zerfälle bezeichnen, bei denen die Löcher des Endzustandes an einem einzigen Sauerstoffatom lokalisiert sind. Dies bedeutet aber gleichzeitig, daß in ihnen Kreuzübergänge im strengen Sinn des Wortes zu sehen sind. Der Übergang 2 ist nach obiger Betrachtungsweise eine Superposition von delokalen $KL_1^0 L_1^0$ - und lokalisierten $KL_1^0 V$ -Zerfällen.

Die Interpretation der einzelnen Linien des Berylliummultipletts durch eine Selbstfaltung der p-artigen Zustandsdichte und durch eine Gegenüberstellung mit dem Sauerstoff-Augerübergang steht auch im Einklang mit einer vergleichenden Diskussion der Be- und O-KVV-Spektren von Madden für BeO /M 83/.

Um die Modellvorstellung von Augerübergängen, die sich durch den Grad der Lokalisierung des Endzustandes unterscheiden, zu stärken, wurden ähnliche Vergleiche für die ionischen Lithiumverbindungen Nitrid und Oxid in Abb. 26 an den differenzierten Augerspektren durchgeführt. Hier lassen sich die Übergänge 1, 2 und 4 entsprechend der Betrachtungsweise beim Berylliumoxid lokalisierten Endzuständen der $KL_1^x L_1^x$ -, $KL_1^x V$ - bzw. KVV-Zerfällen zuordnen. Die Peaks 3 und 5 sind dann jeweils delokale Augerübergänge.

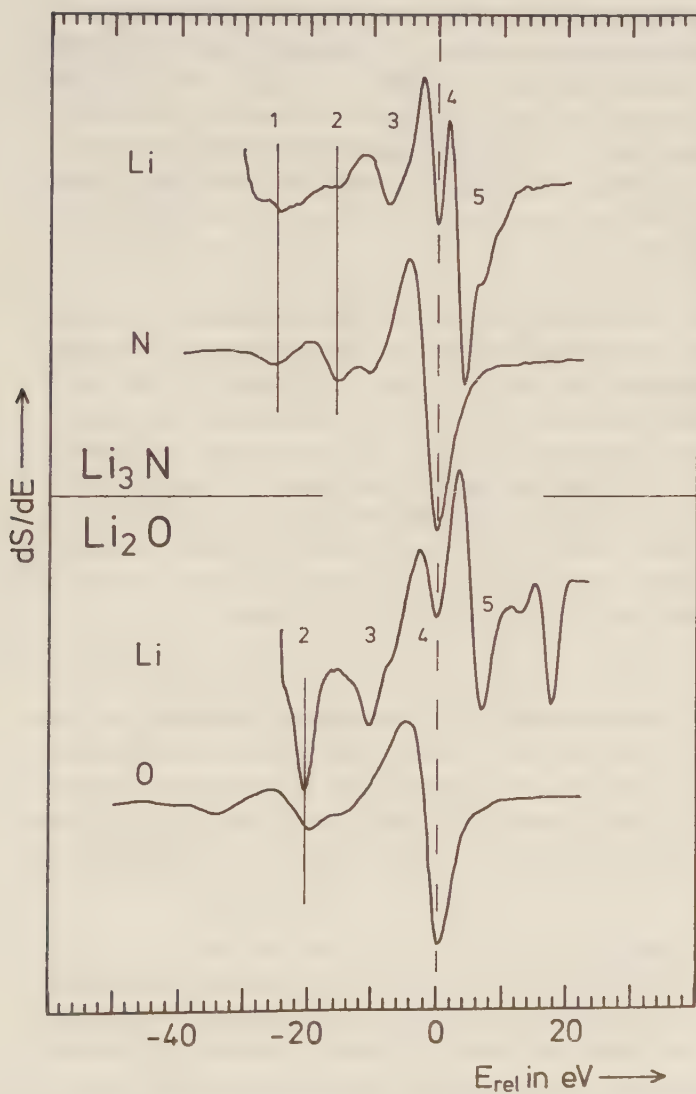


Abb. 26: Vergleich des Lithiumaugerspektrums mit dem Stickstoff- bzw. Sauerstoffübergang in Li_3N bzw. Li_2O

Die Differenzen ΔU_{eff} der Augerpeaks 4 und 5 für die Lithiumverbindungen und BeO sind ein Maß für den Unterschied der effektiven Loch-Loch-Wechselwirkungsenergien U_{eff} im lokalisierten und delokalisierten Endzustand. Für die beiden Oxide erhält man $\Delta U_{\text{eff}} \approx 7$ eV während man für Li_3N 4 eV findet. Dieser Unterschied wird qualitativ dadurch verständlich, daß der Sauerstoff eine größere Elektronegativität als der Stickstoff besitzt. Die Löcher des Endzustandes werden deshalb stärker an ihm lokalisiert sein und somit auch eine größere Wechselwirkungsenergie besitzen.

Anders ist die Situation bei dem mehr kovalent gebundenen Bornitrid. In Abb. 27 ist das Bor KVV-Signal mit dem des Stickstoffs verglichen. Augenfällig ist, daß hier der Abstand der Übergänge 1 und 4 im Bor-Multipllett dem der Zerfallskanäle a und c des Stickstoffs entsprechen. Für die BN-Probe läßt sich der Stickstoff-Augerübergang als Selbstfaltung $D^{\text{N}} * D^{\text{N}}$ einer modifizierten Zustandsdichte D^{N} darstellen /F 83/. Durch die Modifikation gemäß XPS-Messungen wurden zu der p-artigen Valenzbreite der Stickstoff K-Emissionsmessung der s-Elektronenanteile hinzugefügt. Die Übergänge 2, 3 und 4 der Bor-Augerkurve lassen sich ebenfalls über die Selbstfaltung $D_{\text{p}}^{\text{B}} * D_{\text{p}}^{\text{B}}$ beschreiben.

Die SXS-Kurven des Bors und Stickstoffs zeigen eine unterschiedlich große Energiedifferenz zwischen den beiden Emissionsbanden der Valenzniveaus /T 78/. Das liegt an den besetzten π -Orbitalen des Stickstoffs, die die lokale Zustandsdichte direkt an der Valenzbandoberkante stark anheben. Dieser Unterschied zur Dichte der Bor-Valenzzustände spiegelt sich in der größeren Breite der Selbstfaltung $D^{\text{N}} * D^{\text{N}}$ gegenüber $D_{\text{p}}^{\text{B}} * D_{\text{p}}^{\text{B}}$ wider.

In den beiden Augerkurven der Abb. 27 liegen der Übergang 1 bzw. a bei der gleichen relativen Energie. Da Peak a der Stickstoffaugerlinie in einem Modell delocalisierter Elektronen durch die Selbstfaltung beschrieben werden kann, ist es nicht möglich, wie im Fall der ionischen Verbindungen, durch den Vergleich Aussagen über den Ursprung des niederenergetischen Übergangs im Bor-Multipllett zu machen. Ob er durch partielle Lokalisierung oder durch einen shake-up-Prozeß verursacht wird, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht entschieden werden.

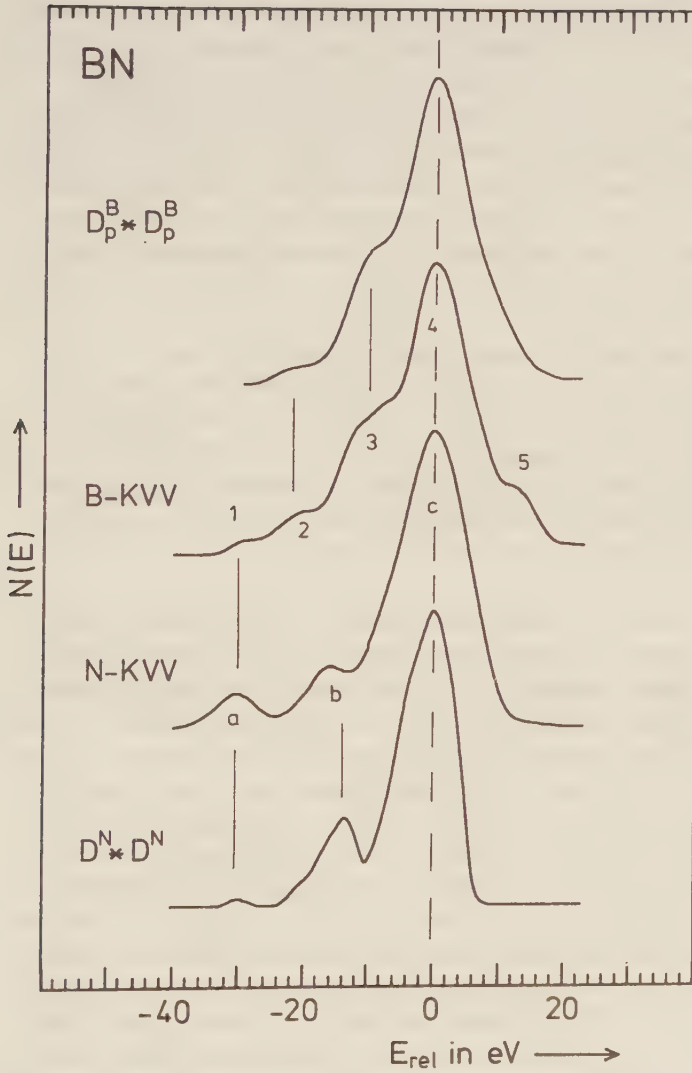


Abb. 27: Vergleich des Bor- und Stickstoffauserübergangs mit der Zustandsdichte für Bornitrid

Hinweise zur Stützung eines der Modelle könnten aus Augeruntersuchungen an der Anregungsschwelle für die Ionisation der Bor K-Schale gewonnen werden. Die gezielte Besetzung des Rumpfexzitonniveaus durch die 1s-Elektronen mit Synchrotronstrahlung würde bei einem nachfolgenden Augerprozeß die Zahl der für die shake-up Anregung nötigen unbesetzten Zustände drastisch verringern. Dieser Kanal sollte dann ausfallen bzw. seine Intensität zurückgehen. Leider geben solche Messungen von Barth et al. /BKZ 80/ aufgrund des ungünstigen Maßstabs darüber keine Auskünfte. Bei Rumpfanregungen in das eigentliche Leitungsband sollte dann der Peak 1 mit maximaler Intensität wieder beobachtet werden.

Die Anwendung des direkten Vergleichs zwischen den Augerlinien der beiden Elemente in den binären Verbindungen bringt für das Be_3N_2 und B_2O_3 , die vom Bindungstyp zwischen den Extrema rein ionischer und rein kovalenter Anteile liegen, ebenfalls keine Auskunft. Welches ist der Grund für das Versagen dieses Modells der Lokalisierung, das doch bei den ionischeren Verbindungen Erklärungen für das Auftreten einer Vielzahl von Augerübergängen liefern konnte?

In den ionischen Verbindungen werden die $\text{KL}_1^x\text{L}_1^x$ -, KL_1^xV - und KVV-Zerfälle alle im gleich großen Maße durch Lokalisierungseffekte beeinflusst und dadurch gegenüber den delokalen Übergängen zu niedrigeren Energien verschoben. Für alle an der Rekombination beteiligten Bänder wird man daher neben einem geringen Anteil quasifreier Elektronenzustände hauptsächlich solche mit starker Lokalisierung und damit flacher Dispersion erwarten. In den Proben mit stark kovalenter Bindung, deren Augerübergänge durch das Lander-Modell der Selbstfaltung dargestellt werden können, sollten die Valenzbänder dagegen in erster Linie durch freie Elektronen beschrieben werden. Tritt im Übergangsbereich zwischen den beiden extremen Bindungsklassen in einem der Unterbänder des Valenzniveaus ein Zustand flacher Dispersion und damit hoher Lokalisierung auf, so wird nur die Augeremission aus diesem Niveau zu einem lokalisierten Endzustand führen, während alle anderen sich durch das Selbstfaltungsmodell erklären lassen. Da in diesem Fall also nicht alle Zerfallskanäle gleichartig durch Lokalisierungseffekte beeinflusst werden, bringt

auch der Vergleich mit dem Augerspektrum des elektronegativen Bindungspartners keine gute Beschreibung wie sie bei den stark ionischen Bindungen möglich war. In der eingeschränkten Anwendung des Lokalisierungsmodells spiegelt sich somit der fließende Übergang in der Darstellung elektronischer Eigenschaften des Festkörpers von stark gebundenen (d.h. lokalisierten) zu quasifreien Elektronen beim Wechsel vom ionischen zum kovalenten Bindungstyp wider.

8. DAS KREUZÜBERGANGSKONZEPT

Die Röntgenemissionsspektren der Verbindungen des Lithiums, Berylliums und Bors haben gezeigt, daß durch das L_1 -Niveau ihres Bindungspartners an ihrem Ort Zustände induziert werden, die diese im Elementfestkörper nicht besitzen. Der Einfluß der L_1 -Elektronen ist dabei so massiv, daß sie die energetische Aufspaltung des Valenzniveaus in zwei Unterbänder bestimmen, deren Energieabstand jeweils in den Karbiden, Nitriden, Oxiden bzw. Fluoriden sogar gleich ist. Das tiefer liegende Unterband besteht am Ort des elektropositiveren Atoms hauptsächlich aus Zuständen mit p-Symmetrie, am elektronegativen Liganden ist dagegen die s-Symmetrie dominant.

Die Diskussion in dem Abschnitt 6.2 hat gezeigt, daß unabhängig vom Grad der Ionizität der Bindung und der Energie der emittierten Auger-elektronen zusätzliche Zerfallskanäle für die Rekombination an den elektropositiven Elementen durch das L_1 -Niveau des Bindungspartners geöffnet werden.

Die Selbstfaltung der lokalen Zustandsdichte für die stärker kovalenten Verbindungen hat demonstriert, daß dieses neue Unterband direkt am Augerzerfall beteiligt ist. Da die Elektronen in diesen Bändern delokalisiert sind, können die Kanäle, die mit $KL_1^X L_1^X$, $KL_1^X V$ und KVV bezeichnet wurden, nicht zu Endzuständen führen, in denen die beiden Löcher am Nachbaratom X ($X = C, N, O$) verbleiben. Solche delokalisierten Augerzerfälle sind daher im strengen Sinn keine Kreuzübergänge. Die Verwendung der Bezeichnung L_1^X soll deshalb keinen Ort, sondern die durch die 2s-Elektronen bestimmte energetische Lage des am Augerprozeß beteiligten Unterbandes beschreiben.

Die stark ionischen Verbindungen zeigen dagegen zwei Klassen von Augerzerfällen, die durch einen unterschiedlichen Grad der Lokalisierung charakterisiert sind. Neben den delokalischen Übergängen gibt es Emission aus stark lokalisierten Bindungsanteilen, die sich wie der Vergleich mit der Augerrekombination an dem jeweiligen elektronegativen Partner gezeigt hat, als eigentlicher Kreuzübergang deuten läßt. Die am Zerfall beteilig-

Elektronen stammen in dieser Interpretation von einem Nachbaratom, an dem auch die Löcher des Endzustandes verbleiben. Dieser hohe Grad der Lokalisierung führt zu einer für die Verbindung typischen effektiven Wechselwirkungsenergie, die die $KL_1^x L_1^x$ -, $KL_1^x V$ - und KVV -Übergänge gegenüber den adäquaten delokalisierten Zerfällen zu niederen kinetischen Energien verschiebt.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die Veränderungen im KVV-Augerspektrum der leichten Elemente Lithium, Beryllium und Bor bei Variation ihrer chemischen Umgebung gemessen und diskutiert. Dabei konnte der Einfluß des Bindungspartners auf die Augerrekombination durch die systematische Auswahl der Proben in Abhängigkeit von der Energie der emittierten Elektronen und dem Grad der Ionizität der Verbindungen untersucht werden.

Als Gemeinsamkeit aller Spektren zeigte sich, daß das L_{11} -Niveau, welches durch die Liganden Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff in die Verbindung eingebracht wird, zusätzliche Zerfallskanäle am Ort der leichten Elemente öffnet. Die dadurch beobachtete Linienvielfalt der Augerspektren läßt sich dabei in die als Hauptstruktur bezeichneten Übergänge und in Zusatzpeaks klassifizieren.

Die Linien der Hauptstrukturen können im Rahmen eines Modells der Selbstfaltung der Valenzzustandsdichte beschrieben werden, was impliziert, daß diese Rekombinationsprozesse aus quasifreien Elektronenanteilen heraus stattfinden und zu einem Endzustand delokalisierter Löcher führen. Ihr energetischer Abstand ist innerhalb der Nitride bzw. der Oxide praktisch gleich groß und wird über die für die beiden Gruppen von Verbindungen jeweils charakteristische Aufspaltung der Valenzniveaus in zwei Bänder verstanden. Im speziellen Fall des Borkarbid überlappen diese beiden Zustände, was zu einer einzigen breiten Augerlinie führt. Da die Aufspaltung des Valenzbandes immer durch das L_{11} -Niveau des Liganden bestimmt wird, erhält man aus den an den leichten Elementen gemessenen Abständen der Hauptstrukturen eine Aussage über die Bindung eines Atoms zu seinen Nachbarn. Dies demonstriert die Brauchbarkeit der Augerelektronenspektroskopie als Sonde zur Untersuchung der lokalen chemischen Umgebung eines zur Emission angeregten Elements.

Über diese Gemeinsamkeit der Augerspektren hinaus werden die Zusatzpeaks in den Übergangsmultipletts unabhängig vom Grad der Ionizität der Verbindung diskutiert. In den stark ionischen Verbindungen wurde eine zweite Klasse von Übergängen aus den neu geöffneten Zerfallskanälen identifiziert.

Der Vergleich mit den Augerlinien des jeweiligen Bindungspartners ließ sie als eigentliche Kreuzübergänge interpretieren. In ihnen stellt sich ein Endzustand ein, in dem beide Löcher an einem Nachbaratom lokalisiert sind. Die darin steckende, höhere effektive Wechselwirkungsenergie führt zu einer niedrigeren Emissionsenergie als bei den delokalenen Übergängen.

Dieses Modell der teilweisen Lokalisierung verliert seine Aussagekraft beim Übergang zu Proben mit kovalenteren Bindungsanteilen. Hier wird ein durch delokale Übergänge nicht mehr erklärbarer Peak auf der niederenergetischen Seite des Augermultipletts in zwei Bildern diskutiert. Neben einem möglichen Lokalisierungseffekt in einem Unterband der Valenzniveaus kann aber auch als Ursache seiner Existenz der shake-up Prozeß eines zweiten Elektrons in ein unbesetztes, scharfes Niveau, der die normale Augeremission begleitet, nicht ausgeschlossen werden.

Eine Besonderheit im Augerspektrum wurde beim Bornitrid beobachtet. Bei höheren Energien als die der normalen Augerübergänge tritt ein weiterer zusätzlicher Zerfallskanal auf. Durch den Vergleich mit dem Konkurrenzprozeß des Augereffekts, der Röntgenemission, kann er als strahlungslose Rekombination eines Rumpfelektronenniveaus interpretiert werden, das durch die Anregung beim Primärelektronenbeschuß besetzt wird.

Im Rahmen der gesteckten Zielsetzung der Arbeit konnten für die Augerspektren von Verbindungen befriedigende Interpretationen gefunden werden.

A. ANHANG

Übersichtsaugerspektren der Verbindungen der leichten Elemente
Lithium, Beryllium und Bor (Abb. 28, 29 und 30).

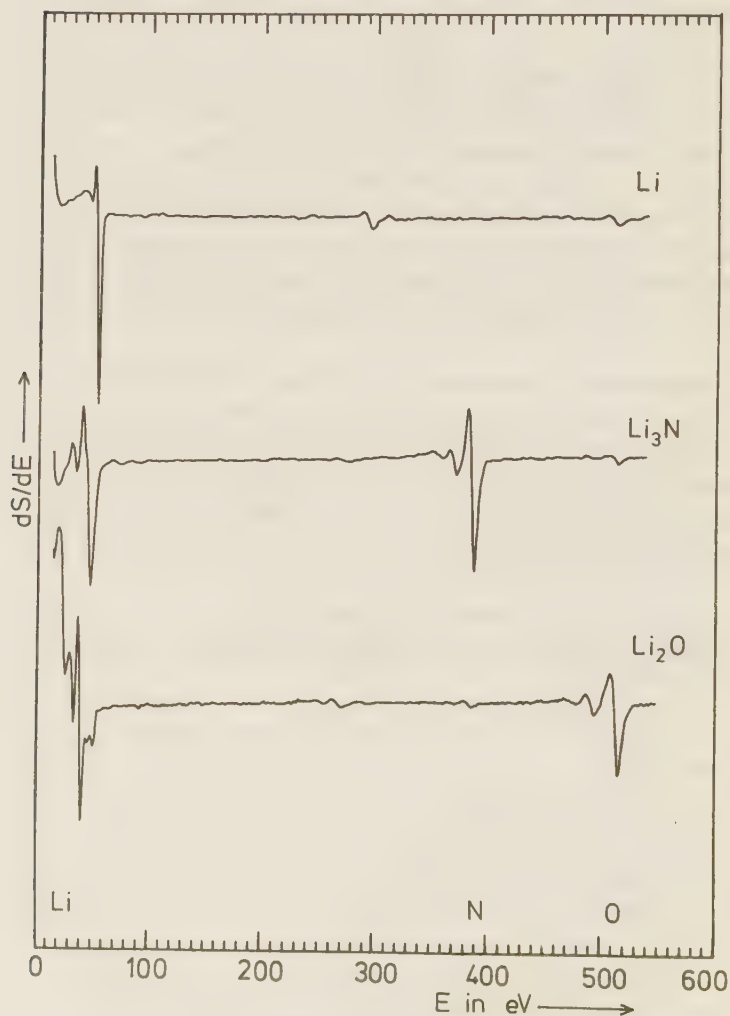


Abb. 28: Übersichtsspektren von Lithium, Lithiumnitrid und -oxid

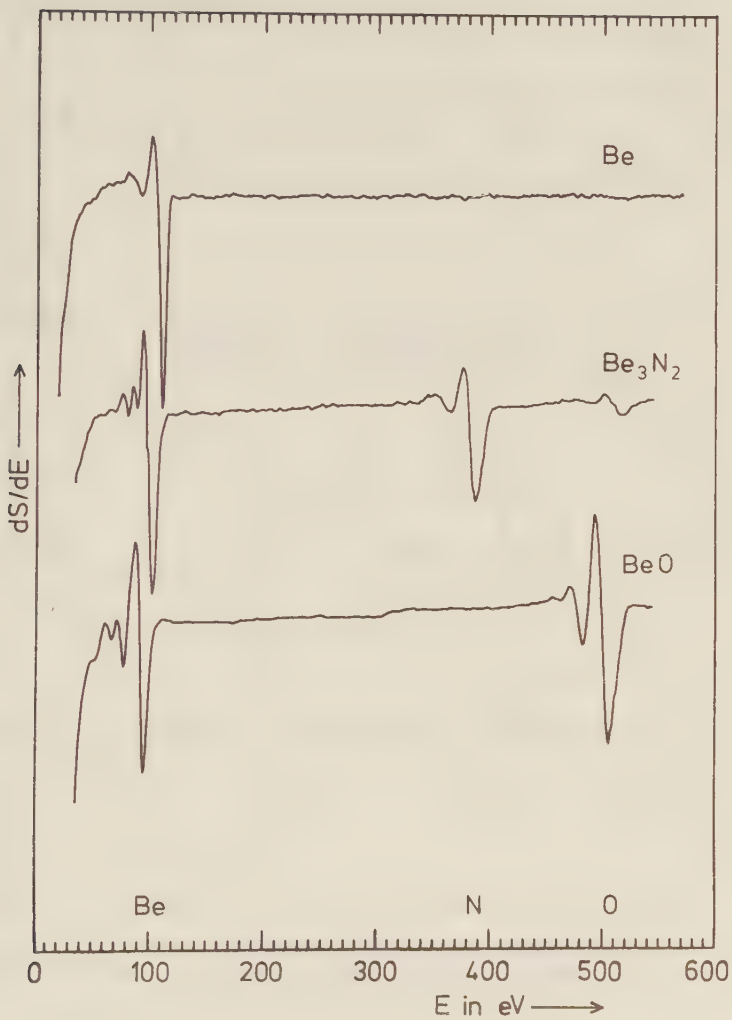


Abb. 29: Übersichtsspektren von Beryllium, Berylliumnitrid und -oxid

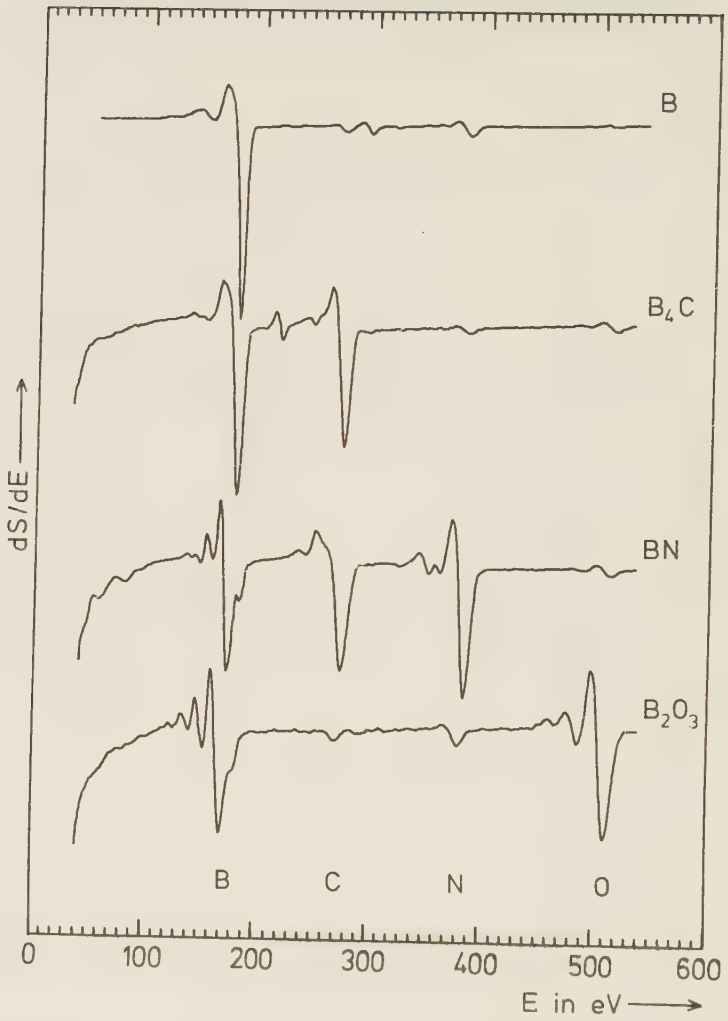


Abb. 30: Übersichtsspektren von Bor, Borkarbid, -nitrid und -oxid

LITERATURVERZEICHNIS

- /Å 73/ T. Åberg in X-Ray Spectra and Electronic Structure of Matter, Vol. 1, Herausgeber: A. Faessler und G. Wiech (Fotodruck Frank, München, 1973) S. 1-37
- /B 77a/ D. Briggs, Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Heyden and Son Ltd., London, 1977)
- /B 77b/ U. Büchner, phys. stat. sol. (b) 81 (1977) 227
- /B 82/ J. Bardt, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1982
- /BHKS 80/ O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider, Handbuch Festkörperanalyse mit Elektron, Ionen und Röntgenstrahlen (Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1980)
- /BKZ 80/ J.Barth, C. Kunz und T.M. Zimkina, Solid State Commun. 36 (1980) 453
- /BRLY 74/ C.R. Brundle, M.W. Roberts, D. Latham und K. Yates, J. of Electron Spectrosc. 3 (1974) 241
- /C 69/ C.A. Coulson, Die chemische Bindung (Hirzel Verlag, Stuttgart, 1969)
- /C 75/ T.A. Carlson, Photoelectron and Auger Spectroscopy (Plenum Press, New York und London, 1975)
- /C 76/ M. Cini, Solid State Commun. 20 (1976) 605
- /CEP 73/ R.E. Clausing, D.S. Easton und G.L. Powell, Surf. Sci. 36 (1973) 377
- /CK 65/ T.A. Carlson, M.O. Krause, Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 390
- /CRC 76/ P.H. Citrin, J.E. Rowe und S.B. Christman, Phys. Rev. B 14 (1976) 2642
- /DBBO 81/ B.M. Davies, F. Bassani, F.C. Brown und C.G. Olson, Phys. Rev. B 24 (1981) 3537
- /DDP 76/ L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach und R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1976)
- /DFWM 81/ D.J. David, M.H. Fronig, T.N. Wittberg und W.E. Moddeman, Appl. Surf. Sci. 7 (1981) 185

- /DHR 81/ B.I. Dunlap, F.L. Hutson and D.E. Ramaker, J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 556
- /DM 80/ K. Differ und R. Messer, J. Phys. C 13 (1980) 717
- /DV 77/ G. Dagoury und D. Vigner, Le Vide 187 (1977) 51
- /EK 74/ G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie (1974)
- /F 55/ A. Faessler, in Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Herausgeber: K.H. Hellwege (Springer, Berlin, 1955) Vol. I/4, S. 769-808
- /F 70/ D.W. Fischer in Advances in X-Ray Analysis Vol. 13 (Plenum, New York, 1970) S. 159-181
- /F 71/ V.A. Fomichev, Sov. Phys. Solid State 13 (1971) 754
- /F 81/ J.C. Fuggle in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 4, Herausgeber: C.R. Brundle und A.D. Baker (Academic Press, London 1981) S. 86-152
- /F 83/ J. Fries, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1983
- /FB 82/ D.E. Fowler und J.M. Blakely, J. Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 930
- /FR 68/ V.A. Fomichev und M.A. Rumsh, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1015
- /G 82/ J.T. Grant, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 35
- /GM 70/ T.E. Gallon, J.A.D. Matthew, Phys. Status Solidi 41 (1970) 343
- /H 79/ H. Heinlein, Staatsexamensarbeit, Universität Erlangen, 1979
- /HJG 70/ K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling und K. Siegbahn, Physica Scripta 1 (1970) 277
- /HW 70/ A.F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie (Walter de Gruyter u. Co., Berlin, 1971) S. 569 f.
- /H 75/ R. Hierl, Diplomarbeit, Universität München, 1975
- /HWZ 69/ L. Hoffmann, G. Wiech und E. Zöpf, Z. Physik 229 (1969) 131
- /J 78/ D.R. Jennison, Phys. Rev. B 18 (1978) 6865
- /JH 80/ D.J. Joyner und D.M. Hercules, J. Chem. Phys. 72 (1980) 1095

- /JMZ 80/ D. R. Jennison, H.H. Madden und D.M. Zehner, Phys. Rev. B 21 (1980) 430
- /K 76/ R. Koschatzky, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1976
- /K 81/ G. Kerker, Phys. Rev. B 23 (1981) 6312
- /L 53/ J.J. Lander, Phys. Rev. 91 (1953) 1382
- /L 74/ E. Lang, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1974
- /L 82/ F.P. Larkins, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 4
- /LB 64/ A.P. Lukirskii und J.A. Brytov, Sov. Phys. Solid State 6 (1964) 33
- /LG 73/ D.G. Lord und T.E. Gallon, Surf. Sci. 36 (1973) 606
- /LS 78/ R.D. Leapman und J. Silcox, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1361
- /M 75/ K. Müller, Springer Tracts in Modern Physics 77 (1975) 97
- /M 83/ H.H. Madden, Surf. Sci. 126 (1983) 80
- /MH 77/ H.H. Madden und J.E. Houston, Solid State Commun. 21 (1977) 1081
- /MH 81/ G.E. McGuire, P.H. Holloway in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 4, Herausgeber: C.D. Brundle und A.D. Baker (Academic Press, London, 1981) S. 2-85
- /MSS 72/ W. Mehlhorn, W. Schmitz und D. Stalherm, Z. Phys. 252 (1972) 399
- /MZ 78/ H.H. Madden, D.M. Zehner, Bull. Am. Phys. Soc. 23 (1978) 3357
- /NB 71/ M.S. Nakhmanson und V.I. Baranoskii, Sov. Phys. Solid State 12 (1971) 1966
- /P 74/ H.D. Polaschegg, Appl. Phys. 4 (1974) 63
- /P 75/ S.T. Pantelides, Phys. Rev. B 11 (1975) 2391
- /P 81/ F. Perrot, Phys. Rev. B 23 (1981) 2004
- /R 80/ A. Roppelt, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1980
- /R 82/ D.E. Ramaker, in Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV, Herausgeber: R. Vanselow und R. Howe (Springer, Berlin, 1982) S. 19-50
- /RH 83/ R.R. Rye und J.E. Houston, J. Chem. Phys. 78 (1983) 4321

- /RKK 82/ J.W. Rogers, Jr. und M.L. Knotek, Appl. Surf. Sci. 13 (1982) 352
- /S 77/ G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 504
- /S 79/ W. Schnellhammer, Dissertation, Universität Erlangen, 1979
- /SD 79/ M.P. Seah, W.A. Dench, Surface Interface Anal. 1 (1979) 2
- /SP 73/ M. Suleman, E.B. Pattinson, J. Phys. F 3 (1973) 497
- /T 78a/ E. Tegeler, Dissertation, Universität München, 1978
- /T 78b/ A. Then, Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1978
- /U 70/ D.S.Urch, J. Phys. C 3 (1970) 1275
- /U 79/ D.S. Urch in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 3, Herausgeber: C.R. Brundle und A.D. Baker (Academic Press, London, 1979) S. 1-39
- /W 27/ G. Wentzel, Z. Physik 43 (1927) 524
- /WG 80/ H. Wertheim und K. de Groot, Phys. Status Solidi b 97 (1980) 229
- /WM 81/ R. Weißmann, K. Müller, Surf. Sci. Rept. 1 (1981) 251
- /WRDM 79/ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1979)
- /Y 57/ M. Yamazaki, J. Chem. Phys. 27 (1957) 746

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Festkörperphysik der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. K. Müller danke ich für die Themenstellung zu dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Priv. Doz. Dr. R. Weißmann und meinen Kollegen Herrn Dipl.-Phys. R. Koschatzky und Herrn Dipl.-Phys. J. Fries für viele nützliche Diskussionen und Hilfen.

Den Herrn V. Geiger und W. Wießneth danke ich für ihre handwerkliche Hilfe bei apparativen Problemen.

Frau R. Müller sei für die Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen und Frau C. Markert für die Erstellung der Reinschrift dieser Arbeit recht herzlich gedankt.

LEBENS LAUF

Name:	Götz Hanke
Geburtstag:	26. Mai 1953
Geburtsort:	Jena
Eltern:	Prof. Dr. Ing. Eugen Hanke Ursula Hanke geb. Meyne
Familienstand:	verheiratet seit 23.07.1982 mit Sybille Hanke geb. van de Vliet
1959 - 1963	Volksschule in Schweinfurt
1963 - 1972	Alexander-von-Humboldt-Gymnasium in Schweinfurt
Juni 1972	Reifeprüfung
WS 72/73	Beginn des Physikstudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
28.02.1975	Diplom-Vorprüfung
03.11.1978	Diplom-Hauptprüfung
Januar 1979	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Festkörper- physik der Universität Erlangen-Nürnberg
03.11.1978 - 31.05.1979	wissenschaftliche Hilfskraft
01.06.1979 - 31.05.1981	wissenschaftlicher Angestellter
ab 01.06.1981	wissenschaftlicher Mitarbeiter

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen